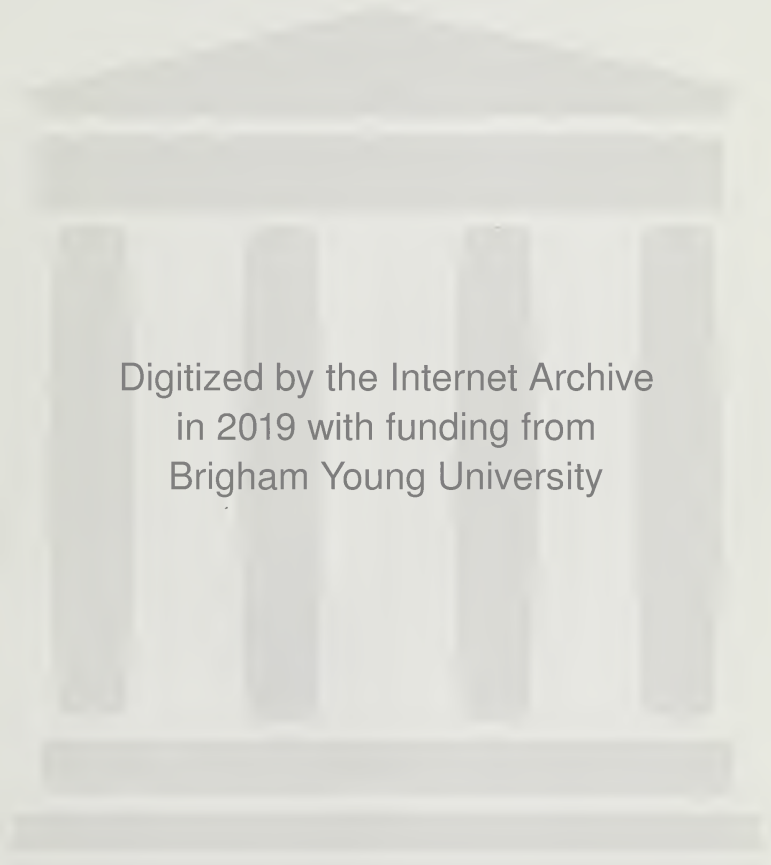
THE LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
PROVO, UTAH


Digitized by the Internet Archive
in 2019 with funding from
Brigham Young University

https://archive.org/details/diequantitativeo00preg

QD
142
.P74x

DIE QUANTITATIVE ORGANISCHE MIKROANALYSE

VON

DR. FRITZ PREGL

O. Ö. PROFESSOR DER MEDIZINISCHEN CHEMIE UND VORSTAND DES MEDIZINISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS AN DER UNIVERSITÄT GRAZ

MIT 38 TEXTFIGUREN

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1917

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1917 by Julius Springer, Berlin.

THE LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
PROVO, UTAH

Vorwort.

Den Weg der persönlichen Mitteilung an Lernbegierige habe ich schon seit Jahren im Laboratorium mit Vorliebe gepflegt; endlich schien mir auch der Zeitpunkt geeignet, das Gesamtgebiet der organischen Mikroanalyse der Öffentlichkeit in Buchform zugänglich zu machen. Dem Drängen verschiedener Fachgenossen und Freunde, die gemachten Erfahrungen außer in Form von Vorträgen auch durch den Druck zu veröffentlichen, wollte ich lange nicht nachgeben, weil von den beiden dazu offenstehenden Wegen mir der eine für die Sache weniger förderlich und für mich persönlich noch weniger befriedigend erschien. Ich meine den Weg einer Reihe von Einzelveröffentlichungen, entsprechend dem Stande der jeweils erreichten Einsicht. Und da das Bessere stets der Feind des Guten gewesen ist und bleiben wird, schien es mir sowohl sachlich vorteilhafter als persönlich befriedigender, meine Mitteilungen in monographischer Form erst dann zu veröffentlichen, nachdem die ausgearbeiteten Methoden nicht nur in bezug auf alle ihre elementaren Bedingungen geprüft und durchschaut, sondern nachdem sie sich auch bereits in mehrjähriger Praxis bewährt haben.

Dabei konnte ich mich einer gewissen breiten Ausführlichkeit nicht enthalten, weil ich auch die Gedanken und Überlegungen, die bei der Ausarbeitung der Verfahren richtung- und maßgebend gewesen sind, mitteilen zu müssen glaubte, einer Ausführlichkeit, die auf manchen Leser vielleicht abschreckend wirken könnte; zu seiner Beruhigung sei aber gleich erwähnt, daß die scheinbaren Schwierigkeiten doch so gering sind, daß die organische Mikroanalyse noch von Jedem erlernt worden ist.

Die Herausgabe dieses Buches wurde mir in mehrfacher Weise erleichtert: Herr Dr. Lieb unterstützte mich insbesondere beim

Lesen der Korrekturen, Herr Hermann Seidl fertigte mir die Mehrzahl der vorhandenen Abbildungen an, und der Verleger bewies mir in jeder Beziehung größtes Entgegenkommen. All den genannten Herren sei dafür auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Graz, im November 1916.

Fritz Pregl.

Berichtigung.

Seite 28, 6. Zeile von oben, 3. Wort, soll es statt „Sauerstoff“ **„Stickstoff“** heißen.

Seite 29, 12. Zeile von unten, 1. Zahl soll es statt „1,00% “ **„1,30%“** heißen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 1

II. Die mikrochemische Wage von Kuhlmann und das Wägen mit derselben 5

Historisches, ihre Konstruktion, ihre Leistungen und ihr Anwendungsgebiet, die Grundsätze des Wägens, ihre Aufstellung und Abhängigkeit von der Umgebung, die Nullpunktverschiebungsregeln, über die Gewichte und Objekte, die sich im Wagengehäuse befinden sollen, und die Objekte, die darin nicht belassen werden dürfen; (Klima-Ausgleich) die Reinigung und Justierung der Wage; die Tarawägung.

III. Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in kleinsten Mengen organischer Substanzen 14

Historische Einleitung.

Der Sauerstoff, die Luft und die Schläuche für deren Zuleitung 17

Der Druckregler 18

Seine Einrichtung, Zweck und Handhabung; das U-Rohr mit dem Blasenzähler, Füllung, Zweck und Eichung desselben.

Erfordernisse für die Füllung des Verbrennungsrohres zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung 24

Das Rohr selbst, die Silberwolle, der Goochtiegelasbest, das Bleisuperoxyd, Kupferoxyd und Bleichromat.

Die Füllung des Verbrennungsrohres für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung 25

Ausführliche Begründung der Wahl dieser Füllung; Trichlordinitrobenzol, ein geeignetes Mittel zur Beurteilung verschiedener Rohrfüllungen.

Die Granate und das Verbrennungsgestell 31

Einrichtung, Zweck und Handhabung derselben, Aufstellung der gesamten Apparatenanordnung für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

Die Absorptionsapparate 34

Ihre historische Entwicklung von ihrer früheren Form bis zu der jetzigen Form der gewichtskonstanten Absorptionsapparate mit Schliff, ihre Füllung und Handhabung, ihre Eigenschaften in bezug auf Gewichtskonstanz.

Die Mariottesche Flasche 42

Ihre Einrichtung.

Seite

Die Verbindungsschläuche 43
Ihre Mängel und die Behebung eines Teiles derselben durch Imprägnation.

Über die bei der Ausführung der Analyse erforderlichen Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse 45
Das Druckdiagramm im ganzen System und die Regeln für den Gebrauch der Mariotteschen Flasche, die Verbrennung ohne Mariottesche Flasche; Zusammenfassung über das Wesentliche der Apparatenanordnung.

Die Anstellung blinder Versuche in beiden Richtungen 51
Die Wichtigkeit der Gleichwertigkeit des Chlorkalziums in beiden Apparaten.

Verschiedene Betrachtungen über den Einfluß mangelhafter Schlauchverbindungen auf das Analysenresultat unter verschiedenen Bedingungen und über die Beziehungen von Druck und Geschwindigkeit der Gase mit der Konstruktion des Absorptionsapparates 53
Die drei wichtigsten Bedingungen für das sichere Gelingen mikroanalytischer Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen: 1. Gleichwertigkeit des Chlorkalziums, 2. Gewährleistung einer Berührungsdauer von 3—4 Minuten für jedes durchströmende Dampfteilchen, 3. Vermeidung fehlerhafter Zuwächse oder Verluste.

Vorbereitung der Substanzen für die Analyse 60

A. Feste Körper 60
Wägung im Schiffchen, Trocknen auf dem Trockenblock bei gewöhnlichem Druck und im Mikroexsikkator bei vermindertem Druck.

B. Flüssigkeiten 65
Abwägen derselben in den entsprechenden Kapillaren.

Die Ausführung der Analyse von aschefreien und aschehaltigen Körpern 67

Die Ausführung der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung unter Benutzung des Quecksilbergasometers . . . 72
Das Verfahren bei seiner Benutzung.

IV. Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffes in kleinen Mengen organischer Substanzen (Mikro-Dumas) 76
Historische theoretische Einleitung.

Der Kippsche Apparat zur Entwicklung des Kohlendioxydes 84

Die Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres für die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung . . 87

Das Präzisions-Mikro-Azotometer 90

Die 50proz. Kalilauge 92

Seite

Vorbereitung der Substanz für die volumetrische Stickstoffbestimmung 92

Die Ausführung der Verbrennung von festen Körpern und Flüssigkeiten 94

V. Die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl in kleinen Substanzmengen (Mikro-Kjeldahl) 100

Die erforderlichen Apparate und deren Handhabung; die $^1/_{70}$-Normallösungen und die Titration mit Methylrot.

VI. Die mikroanalytische Bestimmung der Halogene und des Schwefels 105

Historisches über die Ausarbeitung des neuen Verfahrens, dem die Zerstörung der organischen Substanz im Sauerstoffstrom zugrunde liegt.

Das Perlenrohr 107

Die Platinkontaktsterne 108

Das Filterröhrchen 109

Die Reagenzien 113

Das destillierte Wasser; die konzentrierte Salpetersäure; die halogenfreie Sodalösung; die halogenfreie Bisulfitlösung; die Silbernitratlösung.

Die Ausführung der Halogenbestimmung 115

Die Ausführung der Schwefelbestimmung 122

Bestimmung des Schwefels durch Titration in stickstoff- und halogenfreien Substanzen 128

Einige Analysenbeispiele 130

Halogenbestimmungen; Schwefelbestimmungen.

Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Substanzmengen nach dem Prinzip von Carius . . 131

VII. Die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen (bearbeitet von Dr. Hans Lieb) 133

Die Verwendung des Phosphor-Molybdänsäureniederschlages und die Beziehung seines Gewichtes zum Gewichte des darin enthaltenen Phosphors, die Erfordernisse für die Gewinnung dieses Niederschlages, die Zerstörung der organischen Substanz mit Soda und Salpeter im Sauerstoffstrom und die Ausführung der Bestimmung.

VIII. Die Bestimmung von Metallen in Salzen 140

IX. Die quantitative Mikroelektroanalyse 142

Beschreibung und Handhabung der erforderlichen Apparate, die quantitative Bestimmung des Kupfers in Gemüsekonserven und deren Verarbeitung zu diesem Zwecke.

Die Verarbeitung der Gemüsekonserven 148

X. Die mikroanalytische Karboxylbestimmung 152

Seite

XI. Die mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen 153

Beschreibung und Handhabung des Methoxylapparates.

Die Vorbereitung der Substanz für die Methoxylbestimmung 158

Die Reagenzien 159

Die Bestimmung des Methoxylwertes auf maßanalytischem Wege 160

Einige Analysenbeispiele zur Mikromethoxylbestimmung 161

XII. Die mikroanalytische Bestimmung von Methylgruppen am Stickstoff 162

Beschreibung und Handhabung der dazu erforderlichen Apparate, die Ausführung der Bestimmung auf gravimetrischem und titrimetrischem Wege.

Einige Analysenbeispiele für die mikroanalytische Bestimmung der Methylimidgruppe 166

XIII. Die Bestimmung des Molekulargewichtes in kleinen Mengen organischer Substanzen nach dem Prinzip der Siedepunktserhöhung 167

Das kleine Beckmannsche Thermometer von Siebert & Kühn, das Prinzip der Heizung mit einem am Siedegefäß gleichmäßig vorübergeführten erwärmten Luftstrom. Die dazu erforderlichen Apparate und deren Handhabung, die Pastillenpresse und die Herstellung von Pastillen, die Ausführung einer Bestimmung.

Molekulargewichtsbestimmungen 175

XIV. Notizen über die Reinigung kleiner Substanzmengen . 176

Das Umkristallisieren unter Verwendung des Mikrofilters und der Mikronutsche, die Destillation kleinster Flüssigkeitsmengen im Vakuum, die Sublimation kleinster Substanzmengen bei gewöhnlichem Druck und im Vakuum.

XV. Die Berechnung der ausgeführten Mikroanalysen . . 181

Umrechnungstabellen mit Faktoren und den Mantissen ihrer Logarithmen, Multipla der Methoxyl-, Äthoxyl-, Methyl- und Karboxylgruppen und die Mantissen ihrer Logarithmen.

Zahlenbehelfe für die Berechnung des Molekulargewichtes bei Anwendung von 1,5 ccm Azeton, Äthylalkohol, Benzol, Eisessig 183

XVI. Verzeichnis einiger Arbeiten, die mit Hilfe der hier beschriebenen mikroanalytischen Verfahren ausgeführt wurden 184

XVII. Schlußbemerkungen, Lehrplan für Anfänger, Bezugsquellen 187

I. Einleitung.

Im Sommer des Jahres 1910 bin ich im Verlaufe einer langwierigen Untersuchung zu einem nur in außerordentlich geringer Menge erhältlichen Abbauprodukt gelangt. Damit wurde ich vor die Entscheidung gestellt, diese Untersuchung entweder mit ungewöhnlich großen Mengen von Ausgangsmaterial weiter zu verfolgen oder die quantitative Analyse organischer Substanzen so zu verfeinern, daß auch mit bisher unerhört geringen Mengen korrekte Analysenzahlen, die die sichere Ableitung von Formeln gestatten, zu erhalten sind. Mir schwebte dabei in erster Linie die Notwendigkeit der Ausarbeitung einer quantitativen mikroanalytischen Methode für die Bestimmung des Kohlenstoffes, des Wasserstoffes und auch des Stickstoffes auf gasvolumetrischem Wege vor.

Da in dieser Richtung noch keinerlei Versuche vorlagen, schien es mir um so verlockender, dieses gänzlich unbebaute Gebiet zu betreten und zu bearbeiten. Dazu kam noch, daß bis zu jenem Zeitpunkte Emich für eine Reihe anorganischer Bestimmungsmethoden die prinzipielle Zulässigkeit und die Vorteile des Arbeitens mit kleinen Substanzmengen erwiesen hat, wodurch ein weiterer, allerdings infolge der Verschiedenheit der Objekte ferner liegender Anlaß gegeben war, mit großer Zuversicht an die Lösung der gestellten Aufgabe zu schreiten.

Bis zum Ende des Jahres 1911 war die gestellte Aufgabe im wesentlichen erreicht: die bis zu diesem Zeitpunkt ermittelten Methoden, die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in 7—13 mg organischer Substanz auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff und geringen Mengen von Halogen und Schwefel, ferner die des Stickstoffes in Mengen von 4—8 mg Substanz sowohl auf gasvolumetrischem, als auch auf alkalimetrischem Wege und endlich auch die des Schwefels und der Halogene, ebenfalls in 4—8 mg nach den Grundsätzen von Carius sind in E. Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Band 5, S. 1307—1356 ausführlich beschrieben. Damit war wenig-

stens die grundsätzliche Anwendbarkeit der organischen Mikroelementaranalyse schon für eine Reihe von Elementen erwiesen, wenn auch noch manche der beobachteten Erscheinungen der Erklärung harrten und eine weitere Ausgestaltung der Methodik heischten.

In dieser Hinsicht trugen die Jahre 1912 und 1913 reiche Früchte; bei der Kohlenstoffbestimmung wurde durch Verlängerung der Rohrfüllung und Ersatz des Quecksilbergasometers durch die Mariottesche Flasche die doppelte Durchleitung der Gase durch das Verbrennungsrohr überflüssig gemacht. Die Auffindung einer Reihe bisher gänzlich unbeachtet gebliebener Einflüsse, wie der Umstand, daß neue Kautschukschläuche zu einer starken Verunreinigung der durchströmenden Gase führen, sowie die Ermittlung der für die völlige Zersetzung der organischen Substanz erforderlichen Bedingungen und ihre zahlenmäßige Formulierung mit Rücksicht auf Volumsgeschwindigkeit und Berührungsdauer mit der erhitzten Rohrfüllung, wofür bisher nur die vieldeutigen Ausdrücke „schnell" und „langsam" vorlagen, sowie die Untersuchung des Einflusses und Wertes verschiedenartiger Rohrfüllungen, namentlich bei stark halogen- und schwefelhaltigen Körpern gestattete es schließlich, die Substanzmenge schon damals bis auf 2 mg mit Erfolg herabzudrücken.

Bei der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung wurden die Quellen für die fremden Gasbeimengungen, die damals eine Subtraktion von 10 Volumprozenten vom abgelesenen Wert erforderlich machten, erkannt und ihre Entstehung vermeiden gelernt; für die Bestimmung der Halogene und des Schwefels ergab sich schon damals ein prinzipiell neuer Weg, dem die völlige Zerstörung der organischen Substanz durch Verbrennen im Sauerstoffstrom zugrunde liegt. Praktische Bedürfnisse führten zur Ausarbeitung einer mikroanalytischen Kupferbestimmung auf elektrolytischem Wege, sowie zu einer Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung. Zu jener Zeit erfolgte auch die Ausarbeitung der mikroanalytischen Methoxylbestimmung und fielen die ersten Versuche zur Ermittlung des Methyls am Stickstoff.

Bei diesen Bemühungen wurde ich zum Teil durch meine Mitarbeiter, und zwar durch meine früheren Assistenten die Herren Dr. Max de Crinis und Dr. S. Edlbacher, ferner die Herren Dr. Heinrich Poda, Dr. Emil Schwinger-Graz, Dr. Johann

Dubsky - Zürich und später insbesondere durch meinen jetzigen Assistenten Herrn Dr. Hans Lieb auf das nachdrücklichste unterstützt. Eine niedrige, oberflächliche Schätzung ergab, daß für die Gewinnung der notwendigen Einsicht bei der Ausarbeitung der organischen Mikroanalyse rund 10 000 Präzisionswägungen erforderlich waren.

Schon während meiner Innsbrucker Tätigkeit (1910—1913) wurde von seiten namhafter Fachgenossen großes Interesse der Mikroanalyse entgegengebracht; vor allem von Prof. G. Goldschmiedt, der mir bis zu seinem Tode freundschaftliches Entgegenkommen bewies und dem ich darüber hinaus stets ein dankbares Andenken bewahre. In seinem Institute in Wien wurden meine Methoden von mir schon im Jahre 1912 eingeführt und von da ab zuerst von seinen Assistenten Dr. E. Philippi und Dr. Bregant und sogar von ihm selbst und später auch von seinen Schülern geübt und angewendet. Sehr angenehm erinnere ich mich noch der schönen Stunden, die ich in gemeinsamer Arbeit mit meinem lieben Innsbrucker Kollegen Carl Brunner verbrachte. Ebenso gedenke ich an dieser Stelle besonders noch des Herrn Geh.-Rates Albrecht Kossel - Heidelberg und des Kollegen Fritz Strauss - Straßburg, die ich in meinem Innsbrucker Institute als Gäste nebst vielen anderen begrüßen durfte.

Auf der Naturforscherversammlung in Wien (September 1913) hatte ich Gelegenheit, in einem Experimentalvortrage in großen Zügen das bis dahin im Rohbau schon fertige Gebäude der organischen Mikroanalyse vorzuführen. Die Folge davon war, daß von da ab bis zum Beginne des Weltkrieges eine Reihe von Fachgenossen sich in meinem Institute die Methoden angeeignet haben. Ich nenne kurz in zeitlicher Reihenfolge die Herren:

Dr. Eckert - Prag,
Dr. F. Hansgirg - Graz,
Dr. Birkenbach - Ludwigshafen,
Cand. med. Kolisko - Wien,
Dr. Schranz - Leverkusen,
Dr. Brigl und Dr. Neber - Tübingen,
Dr. Virgin - Upsala,
Prof. Franzen - Karlsruhe,
Priv.-Doz. Dr. Schrader - Heidelberg,
Dr. Yllner - Stockholm,

Dr. Sernagiotto - Bologna,
Dr. Cornubert - Sorbonne, Paris.

Dabei hatte ich, unterstützt durch die Sorgfalt des Herrn Dr. Lieb, reichlich Gelegenheit zu beurteilen, welche Maßnahmen und Handgriffe sich für die allgemeine Empfehlung eignen und welche nicht, und das bisherige Erfahrungsmaterial somit wesentlich zu bereichern. Damit hat aber die organische Mikroanalyse schon Verbreitung und Liebhaber gefunden, bevor die gemachten Erfahrungen durch Druck von mir veröffentlicht worden wären; denn ich vermied es bisher immer noch, früher vor die Öffentlichkeit zu treten, bevor nicht die volle Sicherheit dafür gewonnen war, daß sich jede der empfohlenen Methoden außerhalb des Bereiches etwa noch unerkannter, aber sich vorteilhaft kompensierender Fehler bewegt und daß alles etwa noch Ungeklärte und rätselhaft Erscheinende eine voll befriedigende Erklärung gefunden hat. Denn auch eine große Reihe von mit der Theorie übereinstimmenden Analysen ist noch kein Beweis für die Zulässigkeit eines analytischen Verfahrens, so lange nicht alle seine elementaren Bedingungen erkannt, geprüft und erfüllt sind. Nicht unwesentlich wurden unsere Erfahrungen noch dadurch gesteigert, daß es Herr Dr. Hans Lieb stets gern übernommen hat, auf Wunsch den verschiedensten Fachgenossen Mikroanalysen auszuführen, wodurch wir Gelegenheit fanden, nicht nur Körper der verschiedensten Konstitution zu untersuchen, sondern bei der Häufigkeit der Fälle in die Lage kamen, allen möglichen störenden Vorkommnissen wenigstens einmal zu begegnen und sie vermeiden zu lernen.

Die mitzuteilenden mikroanalytischen Verfahren sind also nicht etwa nur theoretischen Überlegungen und gelegentlichen Versuchen entsprungen, sondern sie sind vielmehr durch die unmittelbaren Erfahrungen aus der Praxis befruchtet und machen daher den berechtigten Anspruch, für die Praxis geschaffen zu sein.

Es ist in der Natur der Sache begründet, daß die Zahl derjenigen, die sich bei ihren Arbeiten der organischen Mikroanalyse bedienen, in der Zeit nach dem Weltkrieg noch weiter wachsen und daß die Mikroanalyse über die rein wissenschaftlichen Laboratorien hinaus ihre Anwendungsgebiete vermehren wird; denn die ver-

schiedenen technischen Untersuchungsmethoden können aus der Mikroanalyse durch Ersparnis an Zeit und Material, die sie bietet, reichlich Nutzen ziehen[1]). Auch in dieser Richtung sind bereits die ersten Anfänge gemacht: die elektrolytische Kupferbestimmung in Gemüsekonserven liegt fertig vor, und Herr Dr. Ripper, Direktor der landwirtschaftlichen Versuchsstation in Görz, hat die Mikroanalyse bereits für die Zwecke der Untersuchung des Weines mit Erfolg herangezogen und unter anderem auch ein zum Unterschiede von unserer bisherigen amtlichen Glyzerinbestimmungsmethode einfaches, exaktes mikroanalytisches Verfahren dafür ausgearbeitet.

Es wird mir zur größten Genugtuung gereichen, wenn die noch junge organische Mikroanalyse nach glücklicher und, wie Eckert[2]) sich ausdrückt, „rascher Überwindung aller Kinderkrankheiten" sich in der Folge im Leben immer mehr behaupten sollte; ich werde daher auch jede ernstliche, erfolgreiche Förderung derselben stets dankbar empfinden!

II. Die mikrochemische Wage von Kuhlmann und das Wägen mit derselben.

Die vorzüglichen Leistungen W. Kuhlmanns auf dem Gebiete der Wagenbaukunst waren mir schon zu einer Zeit bekannt, als er noch die Werkstätte des erblindeten Paul Bunge in Hamburg leitete; denn schon in den 90er Jahren stand mir eine kurzarmige Wage dieser Herkunft zur Verfügung. Später arbeitete ich jahrelang ausschließlich mit einer analytischen Schnellwage (4b seiner Preisliste), wodurch ich mit den Vorteilen der Einrichtung Kuhlmannscher Wagen so vertraut wurde, daß es mir schwer fiel, mich anderer Wagen zu bedienen. Schon in jener Zeit baute Kuhlmann „Probierwagen für Edelmetalle" mit 20 g Maximalbelastung. Emich erwähnt sie in seinem Vortrag über Mikrochemie[3]) als Beispiel dafür, daß es Wagen gebe, welche 1—2 Hundertel Milligramm sicher angeben, und zieht sie als Hilfs-

[1]) Emich, Ch. Ztg. Jahrg. 39 (1915), S. 839. Zitiert von H. Meyer im Vorwort zur 3. Auflage: Analsyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 1916.

[2]) In H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 3. Auflage. S. 981. 1916.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 43 (1910), S. 29.

mittel für die Durchführung des sog. Zentigrammverfahrens in Betracht. In seinen und Donaus späteren Veröffentlichungen ist sie manchmal unter der Bezeichnung „Kleine Analysenwage von Kuhlmann" zu verstehen.

Diese Probierwage ist die Vorgängerin der heutigen „Mikrochemischen Wage", die Kuhlmann auf meinen Rat in besonderer Ausführung für die Zwecke der quantitativen Mikroanalyse baut.

Bei einer Balkenlänge von nur 70 mm und einer zulässigen Maximalbelastung von 20 g zeigt die mikrochemische Wage dabei sowie im unbelasteten Zustande gleichbleibende Empfindlichkeit. Diese ungewöhnliche Leistung verdankt sie einerseits dem Umstande, daß die drei vollkommen geradlinigen Schneiden nicht nur in einer Ebene liegen, sondern auch untereinander parallel sind, und anderseits der Starrheit der Balkenkonstruktion, die auch bei der Maximalbelastung keine nachweisbare Durchbiegung gestattet. Sie wird stets mit einer an der Reiterverschiebung mitfahrenden Lupe, einem äquilibrierten Vorderschieber des Gehäuses, einer Aufhängevorrichtung an der linken Wageschale für meine Absorptionsapparate und endlich mit einer von der Regulierung der Empfindlichkeit unabhängig angebrachten Fahne mit Rädchen zur Nullpunktseinstellung ausgestattet. Infolge Verfeinerung der Methoden des Schneidenschliffes durch Kuhlmann, sowie nach der Ermittlung und Feststellung der bei ihrer Benützung erforderlichen Umstände und zu beobachtenden Vorsichten durch mich, sind wir heute in der Lage, mit diesem Instrument das Gewicht auch bei der zulässigen Maximalbelastung von 20 g mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}001$ mg

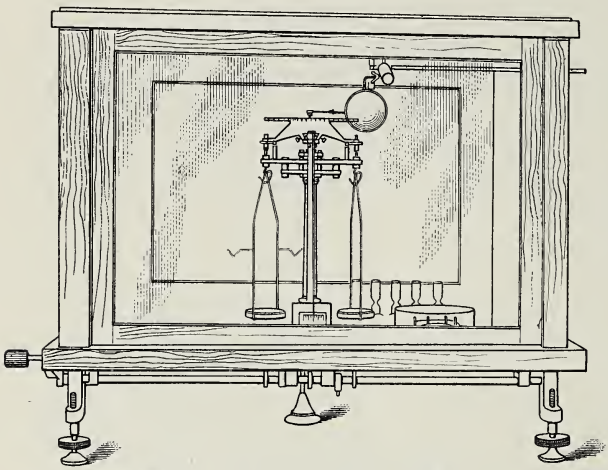


Fig. 1. Mikrochemische Wage.

mühelos festzustellen. Ihre Empfindlichkeit beträgt demnach ein Zehnmilliontel! Es ist vielleicht nicht zu viel gesagt, wenn ich meine, daß damit bisher der Höhepunkt im Bau von Präzisionswagen erreicht sein dürfte.

Die mikrochemische Wage übertrifft hinsichtlich ihres Anwendungsgebietes heute alle anderen Instrumente, mit denen wir noch Gewichtsunterschiede von 0,001—0,002 mg zu bestimmen in der Lage sind; denn keines derselben besitzt eine Tragfähigkeit von 20 g, auch nicht eine solche von etwa nur 5 oder 10 g, und daher hat sich bei der mikrochemischen Wage nicht wie bei jenen Instrumenten das zu wägende Objekt nach der Wage in bezug auf Form, Gewicht und daher auch Anwendungsweise zu richten, sondern es kann jeder wie immer gestaltete Gegenstand, sobald wir ihn nur stellen, legen oder aufhängen können, bis zu einem Gewichte von 20 g darauf gewogen werden.

Zu den besonderen Eigentümlichkeiten der Kuhlmannschen Wagen, und dies gilt nicht nur für die mikrochemische Wage, sondern auch für seine größeren Modelle, von denen das Modell 4 A und 4 B als analytische Schnellwage in den verschiedensten Laboratorien eine große Verbreitung gefunden hat, gehört es, daß sie eine konstante Empfindlichkeit bei jeder Belastung zeigen, d. h. sowohl im unbelasteten Zustande, als auch wenn die beiden Schalen mit dem höchsten zulässigen Gewicht beschwert sind, entspricht die Verschiebung des Reiters um einen Zahn am Reiterlineal einer Ausschlagsdifferenz von 10 Teilstrichen an der Skala der betreffenden Wage. Das Reiterlineal ist auch bei der mikrochemischen Wage mit 100 auf der Teilmaschine hergestellten Kerben ausgestattet, die vollkommen gleichartig geschnitten sind und dadurch den Reiter zwingen, namentlich wenn man ihn beim Einsetzen durch einen seitlichen Stoß in schwingende Bewegung versetzt, sich bis zum tiefsten Punkt der Kerbe „einzureiten". Bei der mikrochemischen Wage steht ein Reiter von 5 mg Gewicht in Verwendung und da die Wage so ausgestattet ist, daß sie sich im unbelasteten Zustande nur dann im Gleichgewicht befindet, wenn der 5 mg-Reiter in der ersten Kerbe links über dem linken Gehänge sitzt, so bewirkt eine Versetzung des Reiters in die 100. Kerbe, die sich über der rechten Gehängeschneide befindet, eine Belastung der Wage auf der rechten Seite mit 10 mg. Eine Reiterverschiebung

um 10 Kerben entspricht daher nur einer Belastungsänderung von 1 mg und dementsprechend bedeuten die am Reiterlineal eingestanzten Ziffern unter jeder 10. Kerbe ganze Milligramme, wobei die Zählung von der mit Null bezeichneten ersten Kerbe und der linken Gehängeschneide nach rechts fortlaufend erfolgt. Eine Reiterverschiebung um einen Zahn nach rechts bedeutet infolgedessen einen Belastungszuwachs von 0,1 mg auf der rechten Seite der Wage und gleichzeitig bringt die schwingende Wage dies dadurch zum Ausdruck, daß die Beobachtung der Ausschläge eine nach der linken Seite hin gelegene Ausschlagsdifferenz von 10 Teilstrichen der durch die Spiegelablesung vergrößert erscheinende Skala aufweist. Daraus folgt aber weiter, daß eine Ausschlagsdifferenz von einem Skalenteilstrich 0,01 mg entspricht und da man es nach kurzer Übung mit Sicherheit erlernt, die einzelnen Ausschläge der schwingenden Wage auf Zehntel eines Teilstriches zu schätzen, so ergibt sich daraus eine Sicherheit der Wägung, wenn alle anderen erforderlichen Bedingungen eingehalten sind, mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}001$ mg.

Bei der Ausführung so feiner Wägungen empfiehlt es sich, die Beobachtung der Ausschläge um den Mittelstrich der Skala als Nullpunkt gerechnet so vorzunehmen, daß man jeden 10. Teil eines Skalenteilstriches als Einheit nimmt und demzufolge z. B. den Ausschlag der Wage nach rechts um 2,7 Teilstriche mit „27 rechts“ und einen darauffolgenden Ausschlag der Wage um 3,4 Teilstriche nach links mit „34 links“ bezeichnet. Die Ausschlagsdifferenz beträgt in diesem Falle „7 links“ d. h. von dem Gewichte, welches sich auf der rechten Wagschale befindet, vermehrt um das Gewicht der Reiterbelastung, ist der Betrag von 0,007 mg zu subtrahieren. Wären hingegen in dem herangezogenen Beispiele die beobachteten Ausschläge rechts und links vertauscht, so betrüge in diesem Falle die Ausschlagsdifferenz „7 rechts“, d. h. zu dem auf der rechten Wagschale befindlichen und durch die Reiterstellung bedingten Gewichte ist der Betrag von 0,007 mg zu addieren.

Es ist weiter empfehlenswert, die Größe zweier aufeinanderfolgender Schwingungen, wenn sie nach beiden Seiten vom Nullpunkt gerichtet sind, sofort nach der Beobachtung im Kopfe zu subtrahieren, und wenn sich beide, sei es auf der rechten positiven oder linken negativen Seite der Skala befinden, im Kopfe zu addieren. Nur der Anfänger wird in den ersten Tagen die Einzelbeobachtungen

zu Papier zu bringen sich genötigt sehen; später gewöhnt man sich derart an diese kleine Kopfrechnung, daß man sie fast unbewußt leistet. Sie wird noch dadurch erleichtert, daß die mikrochemische Wage von Kuhlmann den Vorzug besitzt, einerseits so geringfügige und regelmäßige Abnahmen der Ausschläge (geringe Ermüdbarkeit) aufzuweisen, daß dadurch schon eine Erleichterung für die aufeinanderfolgenden Kopfrechnungen gegeben ist, und anderseits so konstante Ausschlagsdifferenzen zeigt, daß die Rechnungsresultate einer solchen Beobachtungsreihe fast immer identisch sind und nur selten, etwa unter 6 solchen Ergebnissen eines, höchstens zwei um eine Einheit, das ist nach dem früher Gesagten der 10. Teil eines Skalenteilstriches, entsprechend dem Betrage von 0,001 mg abweichen.

Diese Art der Schwingungsbeobachtung ermöglicht es auch jederzeit, ein Wägungsergebnis auf seine Richtigkeit zu prüfen; denn wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, ist bei einer auf der rechten, positiven Seite der Skala gelegenen Ausschlagsdifferenz ihr Betrag dem Gewichte, das durch die auf der rechten Wagschale befindlichen Gewichtsstücke und die Reiterstellung bedingt ist, zu addieren, bei einer auf der linken, negativen Seite der Skala gelegenen Ausschlagsdifferenz zu subtrahieren. Verrücken wir demnach den Reiter, wenn die Ausschlagsdifferenz einen positiven Wert gezeigt hat, um einen Zahn nach rechts, so wird hernach die Schwingungsbeobachtung eine negative, d. h. eine linksseitige Differenz ergeben müssen, die zur früher beobachteten positiven Ausschlagsdifferenz addiert, den Wert von 100 ergeben muß. Dies ist auch der Weg, wie man sich von der richtig eingestellten Empfindlichkeit der unbelasteten und maximal belasteten Wage mit Leichtigkeit überzeugen kann.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist die zweckmäßige Aufstellung der Wage. Als das beste hat sich eine auf in die Wand einmontierten Eisenträgern aufruhende Marmorkonsole bewährt. Zwischen Marmorplatte und den eisernen Konsolträgern wird als nicht federndes Auflagematerial am besten Bleiblech verwendet. Noch wichtiger als die erschütterungsfreie Aufstellung der Wage ist die Wahl des Ortes, wo sie aufgestellt werden soll, mit Rücksicht auf Beleuchtung und Beheizung des betreffenden Raumes; während nämlich die mikrochemische Wage durch vorüberfahrende Wagen der Straßenbahn gar nicht oder kaum in ihrer präzisen Funktion

beeinflußt wird, ist sie gegen Luftströmungen, die weniger um sie herum, als in ihrem Wagengehäuse ausgelöst werden, empfindlich. Es ist daher unmöglich, diese Wage vor einer Wand aufzustellen, in deren Innerem ein Heizschlauch verläuft. Man darf sie auch nicht neben einem Ofen, wohl aber an der einem Ofen gegenüberliegenden Wand aufstellen. Sie soll nie von einem Sonnenstrahl getroffen werden, und man beachte auch, daß sich die Lichtquelle zu ihrer Beleuchtung nicht in unmittelbarer Nähe befindet. Alle die genannten Einflüsse bedingen Nullpunktsverschiebungen, die, wenn sie geringfügig sind und zu einem bleibenden Werte führen, wie z. B. der Übergang vom Tageslicht zur künstlichen Beleuchtung, die Exaktheit der Wägungen nicht beeinträchtigt. Den Einfluß der Lichtquelle konnte ich in neuerer Zeit durch Einführung der Deckenbeleuchtung im hiesigen Wagenzimmer mit einer 600 kerzigen Halbwattlampe völlig ausschalten. Hat man keinen so günstigen Ort für die Aufstellung der Wage ausfindig gemacht, um von Nullpunktsverschiebungen vollständig unabhängig zu sein, so muß namentlich bei Trocknungen von Substanzen, die sich auf Stunden und Tage erstrecken, darauf Rücksicht genommen werden. Für die Berechnungen der erfolgten Gewichtsveränderungen haben sich folgende Sätze in der Praxis bewährt:

1. Die Nullpunktsverschiebung ist die Anzahl Tausendstel Milligramm, um die die unbelastete Wage bei der nach längerer Zeit vorgenommenen zweiten Prüfung anders einspielt als bei der ersten. Sie ist positiv, wenn die Wanderung von links nach rechts erfolgt ist, und im entgegengesetzten Falle negativ.

2. Man findet das wahre Gewicht der getrockneten Substanz, indem man die Nullpunktsverschiebung mit entgegengesetztem Vorzeichen addiert; d. h. die positive Nullpunktsverschiebung muß vom ermittelten Gewicht des Objektes subtrahiert, die negative hingegen addiert werden.

Von dem Einfluß der Luftströmungen im Innern des Wagengehäuses kann man sich mit Leichtigkeit durch zwei Experimente überzeugen: legt man in die Nähe der linken Wageschale einen höher oder tiefer temperierten Körper, etwa einen Kupferblock, so wird man im ersten Falle eine Nullpunktsverschiebung nach links, im anderen Falle eine Nullpunktsverschiebung nach rechts nach kurzer Zeit wahrnehmen können und die Rückwanderung des Nullpunktes erfolgt nach Entfernung dieser Kupfermasse bis zur

Erreichung der ursprünglichen Nullpunktslage. Auch das Berühren der Seitentüren der geschlossenen Wage mit der flachen Hand hat eine Nullpunktsverschiebung zur Hand zur Folge. Darauffolgendes Öffnen des Schiebers und der beiden Seitentüren führt wieder die ursprüngliche Nullpunktslage herbei. Daraus folgt, daß man während der Wägung außer dem zu wägenden Körper in das Wageninnere keine bis zu diesem Zeitpunkt außerhalb des Wagengehäuses befindlich gewesenen Gegenstände, wie die Gewichtspinzette, Kupferblock und ähnliches hineinbringt und darin liegen lassen soll, anderseits aber, daß man Objekte, welche beim Wägen stets notwendig gebraucht werden und das sind die Gewichte, die entsprechenden Taragewichte und Tarafläschchen, sowie den zum Füllen der letzteren notwendigen Schrotvorrat dauernd im Wagengehäuse verwahrt, wo sie überdies am besten vor Staub geschützt sind. Durch die allgemeine Einführung der Tarawägung im Jahre 1912 habe ich von den der mikrochemischen Wage beigegebenen Gewichten nur wenige benützt, und diese sind das 50-, die zwei 20- und das 10-mg-Gewicht. Diese müssen zeitweise auf ihre Richtigkeit geprüft werden, denn merkwürdigerweise werden sie nach jahrelangem Gebrauch etwas schwerer. Abpinseln, Abwaschen mit Wasser und Alkohol und endlich vorsichtiges Polieren auf Tuch oder im äußersten Falle auf rauhem Papier bringen sie wieder auf die erforderliche strenge Gewichtsübereinstimmung mit dem Reiter. Sie werden am besten in einem flachen niedrigen Schälchen, dessen Boden mit schwarzem Samt bedeckt ist, in der Wage aufbewahrt. Aus dem früher gesagten Grund verweile man mit der linken Hand nicht länger an der Wage, als man unbedingt zur Lösung oder Schließung ihrer Arretierung braucht, und mache es sich zum Grundsatz, vor Beginn jeder Reihe von Wägungen die Wage geöffnet stehen zu lassen, damit ein völliger Ausgleich etwa vorhandener Temperatur- und Feuchtigkeitsdifferenzen zwischen dem Innern derselben und dem Wagenzimmer eintritt. Wir bezeichnen das schon lange als „Klimaausgleich".

Von Zeit zu Zeit wird es auch bei der größten Sorgfalt und Reinlichkeit zu empfehlen sein, die Wage einer völligen Reinigung zu unterziehen. Insbesondere dann, wenn es sich zeigen sollte, daß die Arretierungskontakte kleben und die Wage bei Lösung der Arretierung nach einer Seite hin gerissen wird. Unsauberes Manipulieren beim Aufstellen der neuangekommenen Wage kann die Ursache dieser Erscheinung auf lange Zeit hinaus bilden.

Man öffnet die Türen, entfernt beide Schieber, demontiert die Wage durch Abnehmen der Schalen, Gehänge und des Balkens, die man zweckmäßigerweise auf einen der beiden horizontal hingelegten Schieber in richtiger Reihenfolge hinlegt, reinigt zuerst die Grundplatte mit feuchter Gaze, reibt Schalen und Gehänge mit fett- und säurefrei gewaschenem und scharf getrocknetem Rehleder ab, pinselt insbesondere das gezähnte Reiterlineal am Balken sorgfältig aus und reibt sämtliche 12 Arretierungskontakte, die sich sowohl am Balken, an den Gehängen, als auch an der Arretierungsvorrichtung der Säule befinden, mit trockenem Rehleder energisch ab.

In einem Falle fast unbehebbar scheinenden „Klebens" der Arretierungskontakte konnte ich mir schließlich damit helfen, daß ich die Kontakte, und zwar die Pfannen sowohl wie die halbkugeligen Kontakte mit einem Brei von zuvor geglühtem Federweiß und Alkohol bestrich und nach dem Trocknen mit Rehleder wegwischte. Zum Schlusse reinigt man ebenfalls mit trockenem Rehleder die Schneiden und die entsprechenden Auflagen am besten unter Kontrolle mit einer Uhrmacherlupe, die sich überhaupt für das Montieren der Wage und für mikroanalytische Arbeiten als unentbehrliches Instrument in der Tasche des Mikroanalytikers stets befinden sollte. Nun wird die Wage wieder zusammengesetzt und geprüft, ob sich ihr Nullpunkt wesentlich verschoben hat. Letzteres ist immer der Fall, wenn man an der Fahne angekommen ist. Ist die Nullpunktsverschiebung groß, so wird sie mittels des Rädchens an der Fahne annähernd korrigiert. Es muß bemerkt werden, daß das Anfassen desselben mit den Fingern eine neuerliche länger nachwirkende Nullpunktsverschiebung zur Folge hat und daß es daher für die Korrektur kleinerer Abweichungen besonders zu empfehlen ist, das Anfassen des Rädchens mit einer Pinzette vorzunehmen, um die Erwärmung der Fahne völlig zu vermeiden. Die letzte Feineinstellung des Nullpunktes, wobei es sich um die Korrektur von nur 0,01—0,02 mg handelt, erfolgt am besten mit den beiden Stellschrauben des Gehäuses.

Einiger Umstände möchte ich noch gedenken, die imstande sind, die klaglosen Leistungen dieser Wage zu beeinträchtigen. Dies sind feinste Härchen, welche sowohl unter die Mittelschneide, wie unter eine Gehängeschneide gekommen sein können, und endlich Härchen an der Zeigerspitze, die dort eine Bremsung der schwingenden Wage und schon ein ganz abnormales Verhalten

derselben bedingen können. Die Auffindung solcher Mängel gelingt dem Unerfahrenen kaum, wenn er darüber nicht unterrichtet ist.

Während die Nullpunktslage der Wage beim Auseinandernehmen und Reinigen derselben in der Regel eine Änderung erfährt, weil es kaum zu vermeiden ist, an der Fahne, die das Laufgewicht trägt, anzukommen, wird durch die genannten Hantierungen, wenn sie nur halbwegs sorgfältig vorgenommen werden, die Empfindlichkeit niemals geändert, weil die beiden vertikal beweglichen als Laufgewichte zur Einstellung der richtigen Empfindlichkeit dienenden Gegenschrauben so fest gezogen sind, daß ihre Lage bei einiger Sorgfalt überhaupt nicht geändert werden kann, seit ich die Anregung gegeben habe, die Fahne für die Nullpunktseinstellung nicht mehr zwischen diesen beiden Gegenschrauben einzuklemmen, sondern unabhängig davon gesondert am Balken anzubringen. Von wirklichen Empfindlichkeitsänderungen, wie sie nur durch schwere Insulte herbeigeführt werden können, sind aber solche wohl zu unterscheiden, die durch längere Erwärmung der Vertikalschraube mit den Fingern bedingt sind.

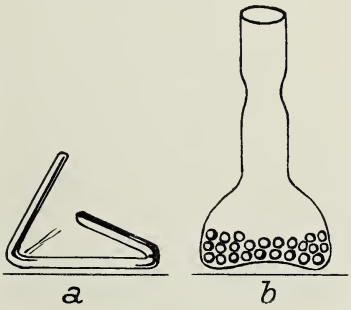


Fig. 2. a) Aluminiumtara für das Schiffchen. b) Tarafläschchen mit Schrot. (Natürl. Größe.)

Für die Wägung von Objekten, die immer wieder zur Verwendung kommen, wie z. B. das Schiffchen bei der Kohlenstoffbestimmung, der Mikroplatintiegel, der Mikro-Neubauertiegel, Filterröhrchen, sowie Absorptionsapparate, empfiehlt es sich, passende Taren anzufertigen. Solche sind in technischen Laboratorien schon lange in Gebrauch. Für das Platinschiffchen bereitet man sich eine Tara aus dickem Aluminiumdraht (Fig. 2a), der zweimal so abgebogen wird, daß seine drei geradlinigen Drittel den Kanten eines Tetraeders entsprechen, wie aus der beigesetzten Figur zu ersehen ist. Diese Drahttara wird so zugefeilt, daß bei aufgelegtem Schiffchen und aufgelegter Tara der Reiter der Wage auf einen der Zähne in der Umgebung des ersten Milligramms zu sitzen kommt, daß also infolgedessen die Substanzwägung ohne Zuhilfenahme von Gewichten nur mit Hilfe der Reiterverschiebung und der Zeigerablesung vorgenommen werden kann. So gestaltete Aluminiumtaren

empfehlen sich auch für die Wägeröhrchen samt Halter für die Substanzwägung bei der Stickstoffbestimmung.

Für schwerere Objekte, wie die übrigen schon genannten, verwende ich dünnwandige Glasfläschchen von der Form der Fig. 2b, die von der Firma Kuhlmann in Hamburg mit fortlaufenden römischen Ziffern numeriert bezogen werden können, so daß also für jedes der genannten Objekte ein besonderes Tarafläschchen durch Füllung desselben mit der entsprechenden Menge kleinen Bleischrotes (sog. Vogeldunst = Schrot Nr. 15) herzustellen ist.

Es empfiehlt sich, bei der Herstellung einer Tara im Fläschchen für eines der genannten größeren Objekte sich zuerst gröberen Schrotes zu bedienen, während neben dem Fläschchen auf der rechten Wageschale ein 50- oder 100-mg-Gewicht liegt. Sobald die Wage nach links ausschlägt, ersetzt man die Gewichte durch ein oder zwei feine Schrotkörner und fährt mit dem Einfüllen solcher fort, bis die Wage wieder nach links umschlägt. Auf diese Weise kommt man am raschesten zum Ziele und die kleine Arbeit, die einem die Bereitung einer entsprechenden Tara verursacht, lohnt sich reichlich bei allen späteren Wägungen.

III. Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in kleinsten Mengen organischer Substanzen.

Die im Jahre 1910 von mir in Angriff genommene mikroanalytische Methode der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen hat bis zum heutigen Tage mannigfache Veränderungen und manche einschneidende Wendung erfahren, bis sie in die endgültige Form gebracht wurde, die uns in den letzten Jahren ausnahmslos befriedigt hat, weil weitere Änderungsversuche immer nur nachteilige Folgen gezeitigt haben.

Bei dem Verfahren, das ich in meiner ersten Veröffentlichung in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden beschrieben hatte, war ich gezwungen, die aus den Absorptionsapparaten austretenden Gase in einem Quecksilbergasometer aufzufangen und sie hernach nochmals durch das glühende Verbrennungsrohr hindurchzuschicken, um korrekte Werte zu erlangen.

In der Folgezeit konnte ich durch Vermehrung der Rohrfüllung in einem längeren Rohre auf diese zweite Durchleitung verzichten; dabei blieb aber der Quecksilbergasometer einige Zeit

hindurch noch in Anwendung, um als Saug- und Kontrollapparat für die Druckverhältnisse im Innern der Absorptionsapparate zu dienen. In dieser Zeit wurden auch schon Absorptionsapparate angewendet, die in bezug auf Gewichtskonstanz, nicht aber in bezug auf Leichtigkeit und Einfachheit der Behandlung den höchsten Anforderungen entsprachen. Über diesen Stand meiner Untersuchungen hat Herr Dr. Johann Dubsky, der sich meine damaligen Methoden in meinem Innsbrucker Institute während eines länger dauernden Besuches angeeignet hatte, einen Bericht in der Cöthener Chemiker-Zeitung[1]) veröffentlicht. Schon in jener Zeit ist es gelungen, die erforderliche Substanzmenge so weit herunterzudrücken (bis unter 2 mg), daß damit weit mehr erreicht war, als ich mir ursprünglich zum Ziele gesetzt hatte.

Die Erfahrungen, die beim Gebrauch des Quecksilbergasometers gemacht wurden, lehrten die Wichtigkeit der Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse im ganzen System und insbesondere im Bereiche der Absorptionsapparate für das Endergebnis. Sie einzuhalten erfordert Übung und begründete den Wunsch nach einem automatischen Druckregulator, der auch wirklich in der Mariotteschen Flasche gefunden wurde (1912). Die vielen Erfahrungen, die ich namentlich im Vereine mit anderen Fachgenossen und bei Installationen in anderen Instituten machen konnte, führten zur Erkenntnis einer Reihe von Fehlerquellen, welche bei meiner ständig in Gebrauch stehenden Apparatur nicht zur Beobachtung kommen konnten: vor allem der Tatsache, daß neue, frische Kautschukschläuche an hindurchströmende Gase kohlenstoff-wasserstoffhaltige Dämpfe abgeben, bis sie sich, alt geworden, darin erschöpfen. Ein einfaches, künstliches Alterungsverfahren behebt diese Fehlerquelle. Aber auch einer anderen Fehlerquelle wurde ununterbrochen besondere Beachtung geschenkt und als Ursache für die Notwendigkeit der Einhaltung bestimmter Druckverhältnisse die Eigentümlichkeit der Kautschukschlauchverbindungen zwischen den Absorptionsapparaten, insbesondere aber der Verbindung zwischen dem heißen Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlor-Kalziumrohre erkannt. In der vollkommenen Imprägnation dieser Verbindungsschläuche und in der Formulierung und strengen

[1]) Jahrg. 38, S. 505.

Einhaltung bestimmter Regeln für die Druckverhältnisse wurde ein Mittel gefunden, diese Einflüsse vollkommen zu beseitigen.

In der Behandlung halogen- und schwefelhaltiger organischer Substanzen wurden nach zahllosen Bemühungen Erfahrungen gemacht, auf Grund deren sich eine Füllung für das Verbrennungsrohr ergeben hat, die sich als sog. „Universalfüllung" bewährt, d. h. in so beschickten Röhren lassen sich alle Körper, gleichgültig, ob sie außer Stickstoff auch Halogene oder Schwefel ober beide enthalten, korrekt verbrennen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Bleisuperoxyd, trotz seiner mehrfachen unsympathischen Eigenschaften, ein absolut verläßliches Absorptionsmittel für höhere Oxyde des Stickstoffes darstellt, daß hingegen Bleichromat und insbesondere metallisches Silber für die Zurückhaltung von Halogenen und Schwefel die größere Eignung besitzen. Dies war der Grund, warum ich mich nicht entschließen konnte, trotz der mehrfachen Bequemlichkeiten, die damit in Kauf genommen worden wären, auf die Verwendung von Bleisuperoxyd zu verzichten.

Eine wesentliche Erweiterung des Anwendungsgebietes der mikroanalytischen Methoden wurde im Jahre 1913 durch die Ausdehnung derselben auf Flüssigkeiten erreicht und in erster Linie für das schwierigste Gebiet, das der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, ausgearbeitet.

Die Wandlungen, die die mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes in organischen Substanzen durchgemacht hat, waren dadurch veranlaßt, daß jede einzelne Bedingung, jede in den Kreis der Betrachtungen gezogene Abänderung durch eine große Zahl blinder Versuche und durch Analysen bekannter, bestimmt reiner Substanzen geprüft wurde. Über eine große Anzahl von Versuchsanordnungen, die sich bei diesen Prüfungen zwar als mehr oder weniger tauglich, aber weniger empfehlenswert erwiesen haben, soll im nachstehenden überhaupt nicht berichtet werden, sondern das Hauptgewicht darauf gelegt werden, wie es und warum es zur Ausbildung der nun seit Jahren unter allen, auch den schwierigsten Umständen bewährten Methode gekommen ist. Aus diesem Grunde werde ich bei der Schilderung der zu ihrer Durchführung notwendigen Erfordernisse, Apparate und Utensilien auf die gemachten Erfahrungen des näheren eingehen. Daran anschließend soll die Vorbereitung der zu analysierenden

Substanz für die Analyse und schließlich die Ausführung einer solchen selbst besprochen werden.

Der Sauerstoff, die Luft und die Schläuche für deren Zuleitung.

Der Sauerstoff wurde ursprünglich aus chlorsaurem Kalium und Braunstein in der üblichen Weise entwickelt. Bei der Kontrolle sämtlicher Bedingungen und aller Einflüsse, die sich bei der Kohlenstoffbestimmung geltend machen, hat es sich herausgestellt, daß auf diese Weise gewonnener Sauerstoff stets fälschliche Gewichtszuwächse des Chlorkalziumrohres und des Kaliapparates bedingte. Die Erscheinung trat hingegen bei Verwendung des aus flüssiger Luft hergestellten Sauerstoffes nicht auf, und seither wird aus diesem Grunde für die Kohlenstoffbestimmung ausschließlich nur solcher verwendet. Aus Braunstein und chlorsaurem Kali entwickelter Sauerstoff hat sich nur dann als brauchbar erwiesen, wenn er sehr langsam entwickelt, unmittelbar in eine Reihe gut wirkender Kühler einzutreten gezwungen war und erst in vollkommen abgekühltem Zustande durch einen Schlauch in den Gasometer eingeleitet wurde. In den ursprünglichen Versuchen hat also der heiße Sauerstoff auf seinem Wege durch den Einleitungsschlauch diesem vermutlich kohlenstoff-wasserstoffhaltige Verbindungen entzogen und mitgeführt. Diese Erkenntnis war von außerordentlichem Werte für die Verfeinerung der mikroanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen und erklärte mir erst eine Reihe von damals zwar bekannten, aber noch unaufgeklärten Erscheinungen; so z. B. die, daß eine tadellos aufgestellte Apparatur in einem anderen Laboratorium mit einwandfrei guten neuen Schläuchen konsequent zu hohe Werte sowohl bei der Analyse, als im blinden Versuch gezeigt hat. Erst nach vielen Versuchen, also langem Durchleiten von Gasen durch die neuen Schläuche, ist diese Fehlerquelle verschwunden. Dies war für mich der Anlaß, alle Kautschukschlauchleitungen, die bei der Mikroanalyse auf dem Wege von den Gasometern bis zum Verbrennungsrohr zur Verwendung kommen, vorher einem künstlichen Alterungsprozeß zu unterziehen, indem durch sie im Trockenschranke während einer Stunde Luft von 100—110° mit der Wasserstrahlpumpe durchgesaugt

wird. Nach dieser „künstlichen Alterung“ neuer Schläuche sind dieselben ohne weiteres bei der Kohlenwasserstoffbestimmung für die Zufuhr reiner Luft und reinen Sauerstoffs verwendbar.

Aus den besprochenen Gründen ist es sehr bequem und empfehlenswert, die längeren Zufuhrleitungen für die genannten Gase aus dünnen Bleiröhren anzulegen und nur an jenen Stellen gealterte Kautschukschläuche zu verwenden, wo entweder eine größere Beweglichkeit oder die Anwendung eines Quetschhahnes unvermeidlich ist.

Auch die für die Analyse verwendete Luft erfordert eine gewisse Beachtung; denn es hat sich gezeigt, daß die Verwendung mit Dämpfen organischer Lösungsmittel geschwängerter Laboratoriumsluft, wie nicht anders zu erwarten, auch positive Gewichtszuwächse im blinden Versuch und etwas erhöhte Analysenresultate bedingt. Aus diesem Grunde wird die Luft zur Füllung des Luftgasometers im Freien z. B. bei einem offenen Fenster entnommen.

Der Druckregler.

Die schon frühzeitig (1912) gewonnene Erkenntnis, daß für das Gelingen einer Analyse eine entsprechende minimale Berührungsdauer der zu verbrennenden Dämpfe mit den einzelnen Teilen der Rohrfüllung unerläßlich ist, machte es notwendig, dafür Sorge zu tragen, daß in gleichen Zeiten immer gleiche Mengen der zu verbrennenden Dämpfe den Querschnitt des glühenden Rohres passieren. Diese Geschwindigkeit ist in hohem Maße von dem Druck des zuströmenden Sauerstoffes oder der Luft abhängig. Zur Regulierung solcher Gasströme bedient man sich im allgemeinen entsprechender Quetschhähne an Schlauchleitungen, und ich selbst habe mich bei meinen Versuchen, die in meiner ersten schon öfter erwähnten Publikation beschrieben sind, der Quetschhahnregulierung bedient. Mit der zunehmenden Verfeinerung der Analyse war es aber dringend geboten, Sicherungsvorkehrungen zu finden, die auch bei einer unvorsichtigen Handhabung des Quetschhahnes eine unvorhergesehene Druck- und infolgedessen Geschwindigkeitssteigerung der zugeführten Gase unmöglich machen.

In höchst vollkommener Weise erfüllt dies der auf einem Brette montierte Druckregler *DR*, welcher im wesentlichen aus zwei Glockengasometern besteht, von denen der eine für die Zufuhr

der Luft, der andere für die Zufuhr des Sauerstoffes bestimmt ist. Jeder besteht aus einer auf dem Brett befestigten 240 mm hohen und etwa 60 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasflasche,

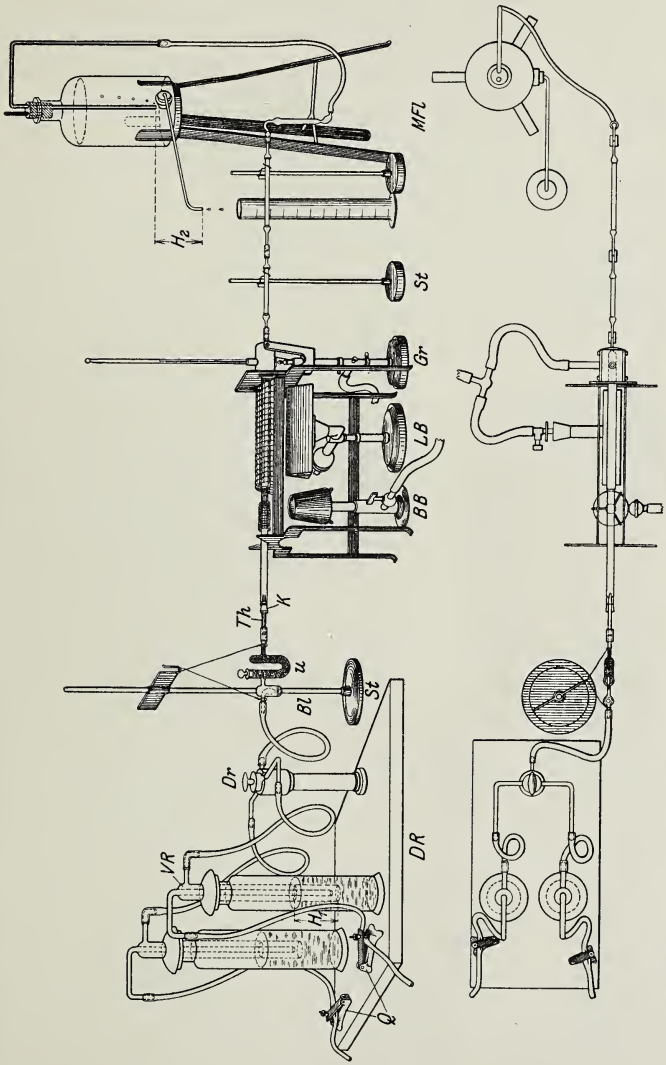


Fig. 3. Gesamtansicht der C-H-Bestimmung in Ansicht und Aufriß. ($^1/_{12}$ natürl. Größe.)
DR Druckregler, *VR* Verschiebbare Röhre (Glockengasometer), H_1 Niveaudifferenz, *Qu* Präzisionsschraubenquetschhahn, *Dr* Dreiwegehahn, *U* U-Rohr mit *Bl* Blasenzähler, *Th* konische Thermometerröhre, *K* Kautschukpfropf, *BB* beweglicher Brenner, *LB* Laugbrenner, *Gr* Graduate, *MFl* Mariottesche Flasche, H_2 die durch sie erzeugte Saugwirkung, *St* Stativ.

die etwa bis zur halben Höhe mit Wasser gefüllt wird, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, und deren Mündung mit übergestülpten Holzkappen versehen ist. Durch die zentrale Bohrung der Holzkappe läßt sich die eigentliche Gasometerglocke in der Höhe ver-

schieben, wobei sie von drei Metallfedern gehalten wird. Diese Gasometerglocke besteht im wesentlichen aus einer 20 mm im Durchmesser messenden, 200 mm langen Glasröhre, in deren Innerem eine enge Glasröhre von oben, wo sie angeschmolzen ist, bis zu ihrem unten offenen Ende reicht. Diese axial gelegene, für die Zuleitung des Gases bestimmte Glasröhre ist in ihrem äußeren Teil zweimal rechtwinkelig gebogen und durch einen gealterten Kautschukschlauch, der durch einen Quetschhahn, *Q* und Fig. 4, läuft, mit dem betreffenden Vorratsgasometer verbunden. Die Ableitung des in den Glockengasometer eingetretenen Gases erfolgt durch ein am oberen Ende der Glockenröhre seitlich angesetztes Glasrohr, welches seinerseits mit einem ebenfalls gealterten Schlauch mit dem einen Schenkel eines Dreiwegehahnes *Dr* verbunden ist. Durch Drehung des letzteren sind wir imstande, nach vollzogener Verbrennung der Substanz den Druckregler für den Sauerstoff auszuschalten und jenen für die Luft in Betrieb zu setzen.

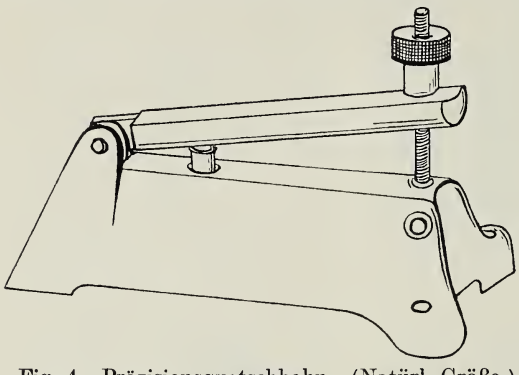


Fig. 4. Präzisionsquetschhahn. (Natürl. Größe.)

Beim Einströmenlassen von Luft oder Sauerstoff in die entsprechenden Abteilungen des Druckreglers sinkt das Flüssigkeitsniveau in den eingetauchten Röhren bis zu ihren unteren Mündungen und jeder noch weiter einströmende Gasüberschuß entweicht daraus unter Glucksen, d. h., der durch die Differenz des Flüssigkeitsstandes Fig. 3 H_1 im äußeren Gefäß und im Innern der zwischen den Metallfedern verschiebbaren Röhre gekennzeichnete Gasdruck kann niemals überschritten werden. Da aber die Gasgeschwindigkeit in der Verbrennungsröhre unter den dort einmal gegebenen Verhältnissen sonst nur vom Druck abhängig ist, so haben wir im Höherziehen und Tieferschieben der beweglichen Röhren des Druckreglers ein Mittel, die Geschwindigkeit der das Verbrennungsrohr passierenden Gase willkürlich auf ein bestimmtes Maß einzustellen, denn je tiefer die verschiebbare Röhre unter das

Niveau der Sperrflüssigkeit eintaucht, desto größer ist der dadurch bedingte Gasdruck und die damit zu erzielende Gasgeschwindigkeit, sowie umgekehrt. Es ist wohl selbstverständlich, daß man beim Gebrauch schon aus ökonomischen Gründen die aus den Vorratsgasometern in den Druckregler eintretenden Gasströme durch die vorgelegten Präzisionsquetschhähne Fig. 4 soweit drosseln wird, daß die benötigte Druckdifferenz beständig aufrechterhalten wird und daß höchstens in längeren Zeitabständen Gasblasen aus den Mündungen der verschiebbaren Röhren in die Zimmerluft entweichen.

Die dritte Röhre des Dreiwegehahnes ist durch einen mindestens 250 mm langen ebenfalls gealterten Kautschukschlauch mit dem Blasenzähler Fig. 3 und Fig. 5 *Bl* in Verbindung gesetzt, der mit dem zum Reinigen und Trocknen der Gase bestimmten U-Rohr zu einem Stück vereinigt ist. Das U-Rohr Fig. 5 *U*, aus einem 10 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasrohr gefertigt, ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, einerseits geschlossen, andrerseits mit eingeschliffenem Glasstopfen verschließbar. An diesem Schenkel ist durch seitlichen Ansatz der Blasenzähler angeschmolzen. An diesem darf der Durchmesser der Austrittsstelle für die durchströmenden Gase nicht mehr als ein Millimeter betragen.

Die Füllung dieses Apparatchens erfolgt in der Weise, daß man zuerst in das Ansatzrohr am geschlossenen Schenkel ein Wattepfröpfchen einführt und von der geschliffenen Mündung des U-Rohres hierauf so viel gekörntes Chlorkalzium unter Klopfen einfüllt, daß etwa 2 Drittel des U-Rohres davon erfüllt werden.

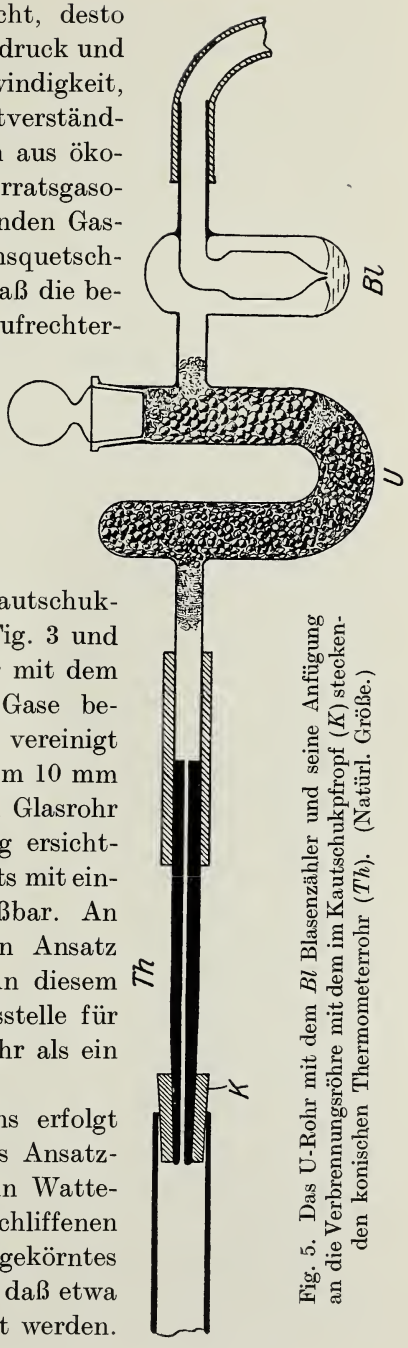


Fig. 5. Das U-Rohr mit dem *Bl* Blasenzähler und seine Anfügung an die Verbrennungsröhre mit dem im Kautschukpfropf (*K*) steckenden konischen Thermometerrohr (*Th*). (Natürl. Größe.)

Ein kleines Wattebäuschchen hält diese Füllung in ihrer Lage, worauf der noch leer gebliebene Teil des U-Rohres bis zur Höhe des Ansatzes für den Blasenzähler mit Natronkalk angefüllt wird. Ein Pfröpfchen Watte wird so darauf gelegt, daß der Natronkalk nicht in den Ansatz zum Blasenzähler hineinfallen kann. Der Glaspfropf wird vorsichtig erwärmt und mit Königschem Glaskitt, der auch zum Verschließen der Absorptionsapparate benutzt wird, (siehe S. 37), in dem Schliff befestigt. Jetzt erst füllt man mit einem ausgezogenen Glasrohr in den Blasenzähler tropfenweise so viel 50 proz. Kalilauge, wie sie für die Stickstoffbestimmung gebraucht wird, ein, daß das verjüngte untere Eintrittsende der Gase gerade in das Niveau der Kalilauge eintaucht. Sollte mehr davon hineingekommen sein, so drückt man den Überschuß durch Hineinblasen am anderen Ende des U-Rohres aus. Nach entsprechender Reinigung der Ansatzröhrchen versieht man, wie aus der Zeichnung ersichtlich, dieses Apparatchen mit einem entsprechenden Drahtbügel, hängt es damit an den Haken eines längeren Statives *St* und schiebt das andere Ende des Verbindungsschlauches mit dem Dreiwegehahn über das Ansatzröhrchen des Blasenzählers. Das Ansatzröhrchen am geschlossenen U-Rohrschenkel verbindet man mit einer konisch ausgezogenen 4 mm im äußeren Durchmesser messenden und 40—50 mm langen Thermometerkapillare *Th* durch Darüberschieben eines mit geschmolzenem Vaselin im Vakuum vorbehandelten Verbindungsschlauchstückes, wie solche zur Aneinanderfügung der Absorptionsapparate verwendet werden. Das konisch verjüngte Stück ist bestimmt, durch die Bohrung des kleinen Kautschukpfropfens *K* geschoben zu werden, der die offene Mündung des Verbrennungsrohres verschließt. Um das Ankleben dieses Kautschukpfropfens zu vermeiden, wird seine Bohrung sowohl, wie seine äußere konische Oberfläche im Bedarfsfalle von Zeit zu Zeit mit einer Spur Glyzerin befeuchtet und ein etwaiger Überschuß desselben durch sorgfältiges Abwischen und Auswischen entfernt. Es hat sich durch tausendfältige Erfahrungen gezeigt, daß dieser Vorgang keine Fehlerquelle in sich birgt, insolange dieser Kautschukpfropfen nicht in vorschriftswidriger Weise erhitzt wird.

Ursprünglich befanden sich zwischen jedem der beiden Druckregler einerseits und dem Dreiwegehahn anderseits große, voluminöse Trockenapparate mit Blasenzählern für die zugeleiteten Gase.

Diese Einrichtung wurde später, Ende 1913, verworfen und an deren Stelle das kleine U-Rohr mit dem Blasenzähler unmittelbar hinter dem Verbrennungsrohr angebracht, so wie ich es schon bei meinen ursprünglichen Versuchen gehabt hatte, weil bei der früheren Anordnung auch die kleinsten Undichtigkeiten des Dreiwegehahns Fehler bedingten und weil man sich zur Neufüllung der großen Trockenapparate nicht so oft entschließen wollte, als es notwendig war, um der Forderung nach der Gleichwertigkeit des Chlorkalziums hier und in den Absorptionsapparaten zu entsprechen.

Wer lediglich mit leicht verbrennlichen Körpern einfacher Konstitution zu tun hat, kann füglich auf den Gebrauch des Druckreglers verzichten und hätte in diesem Falle die Gaszuleitungen von den Gasometern unmittelbar an den Dreiwegehahn anzuschließen. Diese vereinfachte Anordnung, welche ich ursprünglich benützt und in der schon öfter angeführten Publikation beschrieben habe, wird für eine große Zahl von Fällen sich als hinreichend erweisen; bei schwer verbrennlichen und insbesondere stark halogen-, schwefel- und stickstoffhaltigen Körpern gewährleistet erst die Anwendung des Druckreglers auf Grund vielfältiger Erfahrungen vollen Erfolg.

Das gefüllte und an das Verbrennungsrohr angeschlossene U-Rohr mit dem Blasenzähler muß nun geeicht werden, d. h. man bestimmt das Gasvolumen, das in einer Minute den Querschnitt des Systems passiert, und die dieser Gasgeschwindigkeit gleichzeitig entsprechende Blasenfrequenz. Diese Eichung erfolgt am einfachsten nach Verbindung der Mariotteschen Flasche mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres, wie später im Zusammenhange nochmals erwähnt werden soll, durch Messung der Wassermenge in einem Meßzylinder, die im Zeitraume von etwa 2 oder 5 Minuten abtropft. Während dieser Zeit bestimmt man die Anzahl der Blasen, welche im Blasenzähler aufsteigen. Ergibt die Messung der Wassermenge, daß z. B. in der Minute 4 ccm Gas hindurchgegangen sind und die gleichzeitige Zählung der Blasenanzahl in 10 Sekunden die Zahl 12, dann kann man jede beliebige Gasgeschwindigkeit durch die Zählung der Blasen in 10 Sekunden erkennen: denn einer Gasgeschwindigkeit von 3 ccm in der Minute wird eine Blasenfrequenz von 9 Blasen in der Sekunde, und einer Gasgeschwindigkeit von 5 ccm in der Minute wird eine Blasenfrequenz von 15 Blasen in 10 Sekunden entsprechen.

Erfordernisse für die Füllung des Verbrennungsrohres zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

1. Das Verbrennungsrohr. Es besteht aus einer Jenaer Hartglasröhre von 9,5—10,5 mm äußerem Durchmesser und einer Länge von mindestens 400 mm. Das eine Ende ist durch entsprechendes Ausziehen so verjüngt, daß ein Schnabel von 20 mm Länge und einem äußeren Durchmesser von 3—3,5 mm entsteht. Wie ich mich jüngst überzeugen konnte, empfiehlt es sich, diesen Schnabel nicht durch Ausziehen, sondern durch Ansetzen einer Röhre von den genannten Dimensionen und der gleichen Glassorte herzustellen. Wichtig ist, daß das Lumen des Schnabels nicht zu eng ist, weil es sonst bei der Analyse an dieser Stelle leicht zum Verschlusse durch ein kondensiertes Wassertröpfchen kommen kann. Das Ende des Schnabels sei senkrecht zur Längsachse eben abgeschnitten und die Kanten in der Flamme ohne Einziehung abgelaufen. Dasselbe gilt vom weiten Ende des Rohres.

2. Feines Tressensilber oder Silberwolle ist in tadelloser Reinheit bei August Bühne & Co. zu Freiburg im Breisgau zu erhalten gewesen. Es empfiehlt sich, das Tressensilber vor dem Gebrauche zur Sicherheit in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom zu reduzieren und hernach noch im Sauerstoffstrom zu glühen. Dasselbe Verfahren wendet man an, um die Silberfüllungen gebrauchter Röhren, die also schon mit Halogen und Schwefel überladen sind, für den neuerlichen Gebrauch herzurichten.

3. Für die Herstellung der Asbestpfröpfe bedient man sich des käuflichen, gereinigten Gooch-Tiegelasbestes. Man verabsäume es niemals, ihn unmittelbar vor der Verwendung auf einem Platintiegeldeckel unter öfterem Umwenden **heftig** auszuglühen.

4. Das Bleisuperoxyd. Obwohl die Firma E. Merck in Darmstadt die Liebenswürdigkeit hatte, mir zuzusagen, daß sie ein gekörntes Bleisuperoxyd von Hirsekorngröße nach meiner Vorschrift herstellen will, so will ich auch das von mir geübte Verfahren hier mitteilen: Käufliches pulveriges Bleisuperoxyd wird in einer Abdampfschale mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf mit Wasser digeriert und nach einigem Stehen durch wiederholtes Dekantieren mit destilliertem Wasser gewaschen. Den schlammigen Rückstand dampft man nun lang-

sam ein, und bevor er noch völlig trocken geworden ist, zerschneidet man ihn mit einem scharfen Spatel in kleine Würfelchen. Diese rotiert man dann in einer geräumigen Pulverflasche entweder mit der Hand oder noch bequemer auf der langsam laufenden Drehbank. Dabei schleifen sich die Würfelchen gegenseitig ab und von den entstandenen Kügelchen kann das abgeriebene Bleisuperoxydpulver durch Absieben getrennt werden. Diesen staubförmigen Anteil kann man nach neuerlichem Befeuchten wieder zur Herstellung weiterer Mengen des gekörnten Präparates gewinnen.

Es ist absolut unzulässig, zur Erleichterung des Körnungsprozesses irgendein Klebemittel zu verwenden. Solche Präparate haben mich viel Mühe und Zeit gekostet, bis immer wieder durch Vergleich mit meinem reinen Präparat die Ursache für andauernd zu hohe Kohlenstoffwerte in der unerlaubten Anwendung eines Klebemittels erkannt wurde. Solche Präparate verraten sich durch größere Härte und dunkleres Aussehen der Körner. Es hat sich in jüngster Zeit als sehr empfehlenswert erwiesen, die zu verwendende Bleisuperoxydmenge vor dem Einführen in das Rohr auf eine Stunde unter eine Glasglocke neben Ammoniak zu stellen, weil dadurch die nachträgliche Ausglühdauer offenbar infolge Neutralisation der letzten hartnäckig anhaftenden Reste von Salpetersäure auf wenige Stunden herabgesetzt wird.

5. Als eigentliche oxydierend wirkende Füllung des Rohres wird eine Mischung von einem Teil drahtförmigen Kupferoxyd und zwei Teilen Bleichromat in hirse- bis hanfkorngroßen Stücken angewendet. Sie soll vor dem Einfüllen tüchtig ausgeglüht werden.

Die Füllung des Verbrennungsrohres für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

Zweckmäßigerweise wird das Rohr zuerst wiederholt mit Schwefelchromsäure und Wasser gewaschen, hierauf mit destilliertem Wasser und Alkohol abgespült und an der Pumpe unter gelindem Erwärmen getrocknet.

Mit einem reinen Glasstab von etwa 4 mm Durchmesser, der scharfkantig abgeschnitten ist, schiebt man ein Bäuschchen Silberwolle bis zum Schnabel in der Schichtlänge von etwa 10 mm vor. Darauf bringt man ein winziges Bäuschchen frisch ausgeglühten

Gooch-Tiegelasbestes und drückt ihn mit dem Glasstab gegen die Silberwolle. Er dient lediglich dazu, diese vor der Verunreinigung mit Bleisuperoxydstaub zu schützen. Eine Asbestschicht von 2 mm Dicke reicht dazu vollkommen aus. Nun füllt man gekörntes Bleisuperoxyd in der Länge von 20—25 mm darauf. Dabei bleibt an der ganzen inneren Oberfläche der Verbrennungsröhre staubförmiges Bleisuperoxyd haften. Es ist ratsam, dieses durch Auswischen mit einem Wattebausch zu entfernen, den man am Ende eines Drahtes festgedreht hat. Erst danach führt man frisch ausgeglühten Asbest in 3 Portionen ein, indem man jedesmal mit dem Glasstab nachdrückt. Auf diese Weise erzeugt man einen Bremspfropf in der Länge von etwa 7 mm, dessen Aufgabe es ist, an dieser Stelle die größte Gasreibung im ganzen System hervorzurufen, was zur Folge hat, daß über diese Stelle in gleichen Zeiten immer nur gleiche Gasmengen hinwegstreichen können. Es ist empfehlenswert, die Stärke der Gasreibung, d. h. die Dichte des Pfropfens jetzt zu messen, und zu diesem Zwecke genügt es, bevor man in der Füllung des Rohres weitergeht, es an das U-Rohr mit dem Blasenzähler anzuschließen und zu ermitteln, ob bei einem Drucke von etwa 50—70 mm im Druckregler eine Gasmenge von 3—5 ccm im Laufe einer Minute dieses Rohr passieren kann. Verwendet man einen schon bekannten, geeichten Blasenzähler, so genügt es festzustellen, ob die schon von früher bekannte Blasenfrequenz unter den genannten Bedingungen zu erreichen ist. Auf den Bremspfropf bringt man eine 30 mm lange Schicht von Tressensilber, locker gestopft und schließt diese Schicht wieder mit einem schmalen, nicht zu stark gepreßten Asbestpfröpfchen. Auf dieses füllt man in einer Länge von etwa 130 mm das Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat und befestigt dieses nach dem Reinigen des leer gebliebenen Teiles der Röhre mit dem Wattewischer wieder mit einem kleinen Asbestpfröpfchen. Auf dieses folgt wieder Tressensilber in einer Länge von 25—30 mm.

Um das Rohr für die Verbrennung fertigzustellen, umwickelt man es in der Gegend der zweiten Silberschicht mit einem Streifen Asbestpapier, mit dem es in der Hohlgranate befestigt wird. Dieser Asbestpapierstreifen hindert auch das Zustandekommen eines sonst die Granate durchstreichenden Luftstromes, der Temperaturänderungen zur Folge hätte. Das aus der Granate frei

vorragende Rohrstück bringt man derart auf das Verbrennungsgestell, daß es an dessen beiden Stirnseiten aufliegt und die Granate von der benachbarten Wand des Verbrennungsgestelles etwa 1 cm weit absteht. Dadurch kommt von der zweiten Silberschicht noch ein Teil in den innerhalb des Verbrennungsgestelles liegenden und vom Langbrenner erhitzten Bereich. Über den gefüllten Teil des Rohres innerhalb des Verbrennungsgestelles schiebt man eine nicht zu eng anschließende Eisendrahtnetzrolle von 150 mm Länge und über den leeren Teil des Rohres eine ebensolche von 40 mm Länge.

In die offene weite Rohrmündung steckt man einen passenden, schwach konischen Kautschukpfropf, dessen äußere Oberfläche man mit einer minimalen Glyzerinmenge zwischen den Fingern befeuchtet, und stellt durch Einschieben der konischen Kapillare *Th* in Fig. 3 und 5 am U-Rohr mit dem Blasenzähler die Verbindung mit dem Druckregler und den Gasometern her. Nun glüht man durch einige Stunden aus, während abwechselnd ein ganz langsamer Sauerstoff- und Luftstrom hindurchstreicht. Es empfiehlt sich, daran anschließend einen blinden Versuch auszuführen, um die sichere Gewähr zu haben, daß alle Bedingungen für eine einwandfreie Analyse gegeben sind.

Ein tadellos gefülltes und ausgeglühtes Rohr kann bei sorgfältiger Behandlung für 200—300 Analysen Verwendung finden, wenn man es vor übermäßigem Glühen bewahrt und wenn man, was eigentlich kaum vorkommen kann, die Bleisuperoxydschicht niemals einer höheren Temperatur aussetzt, als der des siedenden Cymols. Nur wenn hintereinander eine Reihe halogen- oder schwefelhaltiger Substanzen verbrannt worden ist, wird der letzte, dem Schiffchen benachbart liegende Anteil von Tressensilber stark beansprucht. Es empfiehlt sich daher, diesen in solchen Fällen nach etwa 10—20 solcher Analysen zu entfernen und durch neue Silberwolle zu ersetzen.

Die geschilderte und auf den ersten Blick vielleicht etwas kompliziert erscheinende Rohrfüllung ist das Ergebnis von Überlegungen einerseits und einer ganzen Reihe von Versuchen anderseits.

Es ist klar, daß wir bei Körpern, an deren Aufbau nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff beteiligt sind, lediglich eine Rohr-

füllung benötigen, welche oxydierend wirkt. Dazu eignet sich, wie bekannt, vor allem Kupferoxyd, ferner Bleichromat und endlich auch Platin als Kontaktsubstanz, wie sie zuerst Kopfer für die Zwecke der Elementaranalyse allgemein in Anwendung gebracht hat. Beteiligt sich hingegen am Aufbau der zu analysierenden Substanz auch Sauerstoff, so stehen uns zum Zwecke des Zurückhaltens höherer Oxyde des Stickstoffes, die das Gewicht des Natronkalkrohres fälschlich vermehren würden, nur 2 Mittel zu Gebote: entweder glühendes metallisches Kupfer oder Bleisuperoxyd. Es muß hier hervorgehoben werden, daß sich der Anwendung des glühenden Kupfers bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen durch Verbrennen im Sauerstoffstrome noch größere Schwierigkeiten entgegenstellen als bei der Makroanalyse, denn der sich dabei ergebende, an sich zwar geringe Sauerstoffüberschuß würde schon ausreichen, die metallische Kupferoberfläche zu oxydieren. Aus diesem Grunde blieb mir als allgemein anwendbares Mittel für die sichere Absorption der Oxyde des Stickstoffes nur das Bleisuperoxyd übrig; denn das metallische Silber ist für diese Zwecke völlig untauglich, was schon im Jahre 1892 experimentell durch Emich endgültig erwiesen[1]) wurde. Mit dieser Tatsache stehen aber die Angaben verschiedener Untersucher, daß sie mit vorgelegter Silberspirale stimmende Analysenzahlen von stickstoffhaltigen Körpern erhalten haben, durchaus nicht im Widerspruch, sofern es sich um Amino-, Imino- oder ähnliche Verbindungen handelt; denn diese liefern bei der Verbrennung nur elementaren Stickstoff, vielleicht auch Stickstoffoxydul, aber kaum die höheren Oxyde des Stickstoffes. Bei der Verbrennung von Nitro-, und wahrscheinlich auch von Nitroso- sowie Oxyazoverbindungen hat man hingegen mit dem Auftreten höherer Oxyde des Stickstoffes mit Sicherheit zu rechnen, weshalb nur solche Verbindungen zur Prüfung dieser Frage herangezogen werden können. Sind am Aufbau der organischen Substanz noch Halogene und Schwefel beteiligt, so reicht nicht in allen Fällen das auch für diese Zwecke empfohlene und verwendete Bleisuperoxyd bei der von mir als sonst zweckmäßig und hinreichend erkannten Stromgeschwindigkeit aus; namentlich dann nicht, wenn es schon etwas Bleinitrat enthält. Das beste Absorptionsmittel für Halogene ist wohl erhitztes metallisches Silber und für die

[1]) Monatshefte für Chemie 13 (1892), S. 79—83.

Zurückhaltung der Oxyde des Schwefels hat sich das Bleichromat besonders bewährt. Durch Vorschalten dieser beiden Mittel vor die Bleisuperoxydfüllung wird dieses entlastet und bleibt seiner einzigen Aufgabe, der Absorption höherer Oxyde des Stickstoffes, voll erhalten; die Möglichkeit, den Teil der Silberfüllung, der am stärksten beansprucht wird, nach einiger Zeit auswechseln zu können, erhält die übrige Rohrfüllung dauernd rein und vollauf leistungsfähig.

Eine für die Prüfung der Eignung verschiedener Rohrfüllungen sehr empfehlenswerte Substanz verdanke ich dem Chefanalytiker der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Herrn Dr. Birkenbach, der mir einige Gramm 1-3-4-Trichlordinitrobenzol aus der Sammlung des dortigen Hauptlaboratoriums zur Verfügung gestellt hat. Mit diesem Präparat prüfte ich auch die von Dr. Dubsky[1]) vorgeschlagene Füllung des Verbrennungsrohres; dabei wich ich von seiner Vorschrift nur insofern ab, als ich außer der endständigen Silberfüllung noch eine zweite knapp vor dem Schiffchen, und an Stelle von Kupferoxyd allein eine Mischung desselben mit Bleichromat anwandte. Außerdem war aus den schon öfter betonten Gründen ein Asbestpfropf zwischen der ersten Silberfüllung und der oxydierend wirkenden Schicht angebracht; selbstverständlich wurde, um die günstigsten Bedingungen einzuhalten, mit dem Druckregler eine Geschwindigkeit von 3 ccm in der Minute eingestellt. Trotz Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche fielen alle Werte zu hoch aus:

Gefunden		Berechnet für $C_6HCl_3N_2O_4$
1,00% H	1,40% H	0,37% H
29,79% C	29,93% C	26,35% C

Herr Dr. Dubsky hatte die große Freundlichkeit, dasselbe Präparat, das, wie seine Schmelzpunktbestimmung beweist, rein in seine Hände gekommen war, ohne Bleisuperoxyd, nur mit vorgelegter Silberspirale sowohl mit Kupferoxyd allein, als auch mit Bleichromat als Oxydationsfüllung zu analysieren. Daß er weder einen Bremspfropf noch den Druckregler angewendet hat, versteht sich von selbst. Seine Zahlen sind:

Gefunden			Berechnet für $C_6HCl_3N_2O_4$
1,17% H	1,66% H	1,38% H	0,37% H
28,54% C	29,86% C	30,68% C	26,53% C

[1]) Cöthener Chemiker-Zeitung, 4. März 1916.

Man sieht, daß die Fehlbeträge der Analysenresultate meines von mir hochgeschätzten lieben Kollegen Dubsky noch größere Abweichungen von der Theorie zeigen, als meine eigenen. Die Erklärung dafür liegt wohl nur darin, daß der den Gasstrom regulierende Bremspfropf einerseits und anderseits eine durch den Druckregler streng definierte, unüberschreitbare Stromgeschwindigkeit eine Verfeinerung der Analyse darstellen, auf die wir namentlich bei halogen- und schwefelhaltigen Körpern nicht verzichten sollen.

Diese Ergebnisse zeigen aber neuerlich, was Emich schon längst erwiesen hat: daß erhitztes Silber nicht imstande ist, die höheren Oxyde des Stickstoffes zu zerlegen, eine Anschauung, die leider ebenso verbreitet zu sein scheint, wie die Scheu vor dem Bleisuperoxyd als Reagens in der organischen Elementaranalyse. Zum Schlusse soll nur noch bemerkt werden, daß das Trichlordinitrobenzol außer von uns selbst, von den meisten Herren, die in meinem Laboratorium gearbeitet haben, mit meiner „Universalfüllung" und meinen übrigen Apparaten anstandslos verbrannt wurde und richtige Werte lieferte. Mit diesen Anführungen soll aber bei weitem nicht gesagt werden, daß die vom Kollegen Dubsky vorgeschlagene vereinfachte Rohrfüllung ungeeignet sei. Im Gegenteil: wie ich mich noch in Innsbruck überzeugen konnte, kann man mit einer derartigen Rohrfüllung, namentlich wenn auch Bleichromat zur Verwendung kommt, von allen jenen Körpern korrekte Analysenresultate erhalten, deren Stickstoff nicht zur Bildung von höheren Oxyden desselben Anlaß gibt, und auch von halogen- und schwefelhaltigen Körpern, namentlich dann auch richtige Werte erhalten, wenn der Bremspfropf, auf den Kollege Dubsky leider verzichtet hat, für alle durchströmenden Dampfteilchen die erforderliche Berührungsdauer mit der erhitzten Rohrfüllung sichert.

Hat man es lediglich mit stickstofffreien oder stickstoffarmen Körpern auf längere Zeit zu tun, so kann man sich durch Hinweglassen des Bleisuperoxydes, selbstverständlich unter Beibehaltung des Bremspfropfes und aller übrigen Anteile der „Universalfüllung", die Bequemlichkeit erkaufen, beim ersten Ausglühen des Rohres auch den vordersten Anteil desselben ins Glühen zu bringen und dadurch ein sofort verwendbares Rohr zu erhalten, in dem man auch von Körpern mit nicht allzu hohem Schwefel- und Halogengehalt richtige Werte erhält.

Die Granate und das Verbrennungsgestell.

Aus den früheren Darlegungen geht hervor, daß das Bleisuperoxyd ein so ausgezeichnetes Absorptionsmittel für höhere Oxyde des Stickstoffes darstellt, daß man namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Halogen neben Stickstoff, in welcher Bindungsart immer er sich in der zu analysierenden Substanz befinden möge, auf dieses vorzügliche Mittel nicht verzichten soll, trotzdem es eine Reihe von besonderen Aufmerksamkeiten in seiner Behandlung und Anwendung erfordert.

Das Bleisuperoxyd hat die Eigenschaft, Wasser zähe zurückzuhalten, und zwar mit steigender Temperatur abnehmende Mengen desselben. Für jede dieser Temperaturen ist aber die zurückgehaltene Wassermenge konstant. Um daher korrekte Wasserstoffwerte zu erhalten, ist es notwendig, das Bleisuperoxyd auf konstanter Temperatur nicht nur während der Verbrennung, sondern auch schon früher während des Ausglühens des Rohres zu erhalten. Dies erreichte ich anfänglich mit einer massiven zylindrischen Kupfermasse, durch deren zentrale Bohrung das Verbrennungsrohr gesteckt war, seiner Form wegen „Kupfergranate" genannt; ihre Temperatur wurde durch ein von oben hineinragendes Thermometer gemessen und durch die Regulierung eines von unten her erwärmenden, entleuchteten Mikrobrenners in der Regel auf 180° eingestellt. Um die Regulierung der Temperatur noch einfacher und sicherer zu gestalten, baute mir auf meine Anregung der Mechaniker am Innsbrucker Physiologischen Institut Franz X. Eigner eine Hohlgranate, Fig. 6 *Gr*, in der eine hochsiedende Flüssigkeit in konstantem Sieden erhalten wird. Anfänglich benützte ich dazu die zwischen 190° und 220° siedende Petroleumfraktion; später über Anregung des Kollegen Fritz Strauß in Straßburg technisches Cymol, das die konstante Temperatur von 176° einzuhalten gestattet und außerdem gegenüber dem Petroleum noch einige Vorteile besitzt. Diese Hohlgranate ist ein hart gelöteter Hohlkörper von 65 mm Länge, 30 mm im äußeren Durchmesser messend, der für die Lagerung des Verbrennungsrohres axial einen zylindrischen Raum umschließt, dessen Durchmesser 11 mm beträgt. An der Oberseite ist durch Verschraubung ein eingekittetes gläsernes Steigrohr *St* als Luftkühler angebracht und von unten her erfolgt die Heizung durch einen entleuchteten Mikrobrenner.

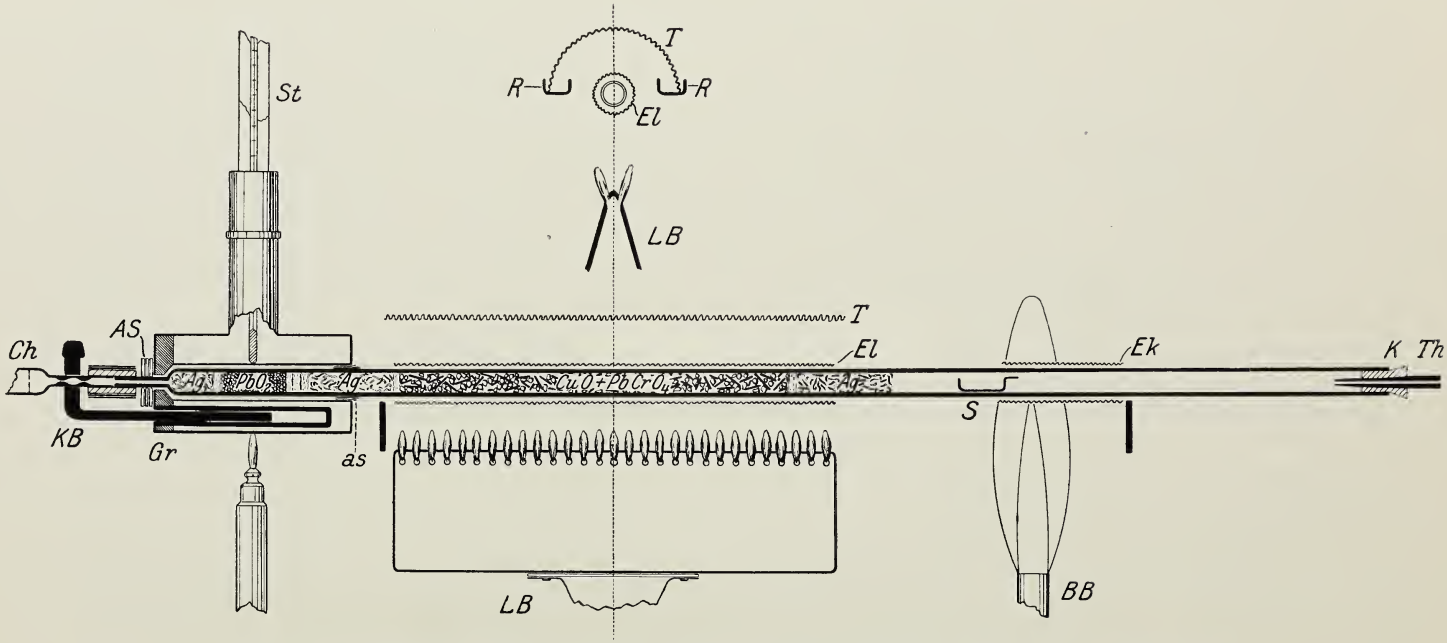


Fig. 6. Das gefüllte Verbrennungsrohr in seiner Lage während der Analyse. ($^1/_3$ natürl. Größe.)

Ch Chlorkalziumrohr, *KB* Kupferbügel, *Gr* Hohlgranate, *St* ihr Steigrohr, *LB* Langbrenner, *BB* beweglicher Brenner, *T* Drahtnetztunnel, *El* lange Eisendrahtnetzrolle, *Ek* kurze Eisendrahtnetzrolle, *R* Eisenblechrinnen, *as* Asbestumwicklung, *AS* Asbestscheibchen.

Außerdem ist in der Hohlgranate ihrer ganzen Länge nach eine zylindrische Bohrung von 3 mm Durchmesser angebracht, die es gestattet, den Kupferbügel *KB* für die Erwärmung des Anfangteiles des Chlorkalziumrohres *Ch* im Bereiche der zwei kapillaren Verengungen seiner Länge nach darin zu verschieben. Die übrige Anordnung ergibt sich aus den Zeichnungen (Fig. 3 und 6).

Die für die Erreichung korrekter Wasserstoffwerte unerläßliche Bedingung der konstanten Temperatur wird von der Hohlgranate in überaus vollkommener Weise erfüllt, wenn man auch dafür sorgt, daß das eingeführte und mit dem Schnabel aus der Hohlgranate vorragende Verbrennungsrohr am anderen Ende der Granate durch einen 10 mm breiten Streifen Asbestpapier *as* umwickelt wird, um dort eine mäßige Dichtung zu erzielen, welche eine störende Luftzirkulation und damit sekundäre Temperaturschwankungen zu verhindern hat. Außerdem steckt man auf den Schnabel einige Asbestscheibchen mit zentraler Durchbohrung *AS*, um das benachbarte Schlauchstück vor übermäßiger Erwärmung zu schützen.

Hat man in der geschilderten Weise das zuvor gefüllte Verbrennungsrohr in der Hohlgranate mit der Asbestumwicklung festgesteckt, so gestatten es die übrigen mechanischen Einrichtungen derselben, den daraus vorragenden Teil des Verbrennungsrohres horizontal und derart in der Höhe zu verstellen, daß es in die rechtwinkeligen Einschnitte an den beiden Stirnseiten des Verbrennungsgestelles eben zwanglos aufzuliegen kommt. Der Zwischenraum zwischen der Hohlgranate und der benachbarten Stirnseite des Verbrennungsgestells beträgt, wie aus der Fig. 6 ersichtlich, etwa 10 mm.

Das auf 4 Füßen ruhende Verbrennungsgestell hat eine Länge von 250 mm und außer den beiden genannten rechtwinkeligen Einschnitten für das aufruhende Verbrennungsrohr zu beiden Seiten und diesem parallel zwei schmale metallene Rinnen *R*, welche im Bereiche der Rohrfüllung ein im Durchschnitte U-förmig gebogenes grobes Eisendrahtnetz zu tragen haben, das um das Verbrennungsrohr einen tunnelartigen Raum in der Länge von 160 mm abschließt (Drahtnetztunnel *T*). Diese Anordnung hat sich von allem Anfang an für die gleichmäßige Erhitzung des Rohres in seinem gefüllten Anteil als die vollkommenste erwiesen und hat niemals zum Wunsche einer Änderung Anlaß gegeben. Ein 50 mm

langer, verschiebbarer Drahtnetztunnel über den beweglichen Brenner leistet bei schwer verbrennlichen Körpern sehr gute Dienste.

Der zu erhitzende, gefüllte Rohranteil wird durch eine darübergeschobene Rolle von dünnem, engmaschigem Eisendrahtnetz *El* in der Länge von 160 mm gegen die unmittelbare Berührung durch die Flammen des Langbrenners und auch gegen Verkrümmungen geschützt.

Sehr gut bewährte sich auch für diesen Zweck, dem Vorschlage Dubskys entsprechend, eine rechtwinkelig gebogene Schiene aus schwarzem Blech von 20 mm Breite, deren beide Enden geschlitzt und so umgebogen sind, daß ihre vorderen Enden im rechtwinkeligen Einschnitt der Stirnseite des Verbrennungsgestell und ihre hinteren Enden in den beiden Längsrinnen desselben aufsitzen. Die 150 mm lange Schiene wird mit feuchtem Aspestpapier ausgekleidet und dient nach dem Trocknen des letzteren als Unterlage für den zu erhitzenden gefüllten Teil des Verbrennungsrohres.

Die Erhitzung erfolgt mit dem Langbrenner *LB*, dessen Anordnung aus den Zeichnungen (Fig. 3 u. 6) hinlänglich erhellt. Er wurde mir auch auf meine Anregung vom Universitätsmechaniker Franz X. Eigner in Innsbruck konstruiert und gestattet eine außerordentlich feine Regulierung bei annähernd gleicher Flammenhöhe in der ganzen Reihe.

Die Aufstellung der Apparatur für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung kann auf jedem Arbeitstisch erfolgen. Um die Tischplatte vor Hitze zu schützen, wählt man als Unterlage am besten eine Eternitplatte. Ein von den allgemeinen Arbeitsräumen abgesonderter Raum ist für diese Bestimmung erwünscht; auch das Wagenzimmer eignet sich dazu, wenn die Aufstellung auf der der Wage gegenüberliegenden Wand erfolgt. Die Aufstellung neben der Wage verbietet sich, weil letztere durch die Erhitzung beständigen Nullpunktsschwankungen unterworfen ist, und ebenso ist es unstatthaft, die Verbrennung in Räumen vorzunehmen, die vom Wagenzimmer weit entlegen sind, denn beim Transport der Absorptionsapparate sind diese zu großen Temperaturschwankungen ausgesetzt.

Die Absorptionsapparate.

Ausgehend von den Erfahrungen, die auf S. 1322 und 1323 meiner früheren Publikation mitgeteilt sind, daß die Anbringung

von Vorkammern zwischen kapillaren Verengungen vor den Absorptionsmitteln für Wasser und Kohlendioxyd eine hohe Gewichtskonstanz dadurch gewährleistet, daß der durch die kapillaren Verjüngungen diffundierenden Feuchtigkeit ein weites Strombett dargeboten wird, wodurch es zu einem abgestuften Diffusionsgefälle kommt, gab ich schon im Jahre 1912 diesen Apparaten dadurch eine bequemere, handliche Form, daß ich zur Abgrenzung der beiden Vorkammerräume gegen den Füllungsraum des Absorptionsapparates eine mit einer kapillaren Lücke im Zentrum versehene Wand einschmolz. Außerdem hatten schon meine damaligen Apparate zwei kapillare Verjüngungen an den Ansatzröhrchen, zwischen denen dem durchtretenden Gasstrom eine kleine Verbreiterung seines Strombettes gestattet war. Der Füllungsraum des etwas kürzer gehaltenen Chlorkalziumrohres enthielt zwischen gestopfter Watte nur dieses Absorptionsmittel. Der etwas länger gehaltene Kaliapparat enthielt zwischen zwei Wattepfröpfen an einem Ende des Füllraumes hirsekorngroßes Chlorkalzium in der Länge von 30 mm und von diesem durch eine leere Strecke von etwa 15 mm getrennt eine Füllung mit locker gestopfter Glaswolle bis zum anderen Ende, wie dies aus beistehender Zeichnung hervorgeht (Fig. 7). Die Glaswolle dieser Kaliapparate mußte vor jeder zweiten Benützung durch Aufziehen von 50 proz. Kalilauge und nachträgliches Ausblasen und Ausschleudern derselben beschickt werden; außerdem war es notwendig, die dabei feucht gewordene Vorkammer durch wiederholtes Aufziehen von Wasser auszuspülen und hernach zu trocknen, was manchem schwer fiel, jedenfalls aber umständlich und etwas unbequem war. Eine weitere Unbequemlichkeit dieser Absorptionsapparate war dadurch begründet, daß das darin vorhandene Chlorkalzium nach öfterem Gebrauch mit Wasser überladen wurde und die Notwendigkeit eintrat, das aufgenommene Wasser bei vermindertem Druck und erhöhter Temperatur zu entfernen, wozu mit großem Vorteil der sog. „Regenerierungsblock“ diente.

Fig. 7. Das alte Kalirohr. (Natürl. Größe.)

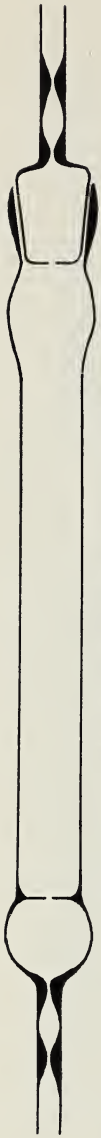


Fig. 8. Neuer Absorptionsapparat mit Schliff. (Natürl. Größe.)

Obwohl gerade diese Apparate schon im höchsten Maße den an sie gestellten Anforderungen von Gewichtskonstanz entsprachen, war der Umstand, daß ihre Behandlung vor dem Gebrauch größere Aufmerksamkeit erheischte, die Veranlassung zu weiteren Abänderungen.

Den Übergang zur heutigen Form der Absorptionsapparate bildeten solche, die an Stelle der Glaswolle etwas angefeuchteten Natronkalk enthielten. Sie erwiesen sich im Gebrauch ebenso tadellos, wie die früher beschriebenen, mußten aber nach 4-, längstens 5maligem Gebrauch aufgeschnitten, neu gefüllt und vor der Lampe wieder kunstgerecht zugeschmolzen werden.

Durch Hinzulernen der Glasschleiferei zur Glasbläserei war es mir im Oktober 1913 möglich, Absorptionsapparate herzustellen, deren Neufüllung lediglich durch Auseinandernehmen und Wiederzusammenfügen einer Schliffstelle zu bewerkstelligen war. Der röhrenförmige Absorptionsapparat, an dessen einem Ende sich so wie früher eine Vorkammer mit einer Länge von 10—12 mm und ein Ansatzröhrchen mit zwei kapillaren Verjüngungen (Durchmesser von 0,2 mm) befinden, wurde an seinem offenen Ende mit einem eingeschliffenen Hohlstöpsel von 10—12 mm Länge verschließbar hergerichtet. Der Hohlraum dieses Stöpsels kommuniziert durch eine feine 0,2 bis 0,3 mm weite Lücke mit dem Innenraum des Apparates und geht in sein mit zwei kapillaren Verjüngungen versehenes Ansatzröhrchen über. Der röhrenförmige Anteil des Absorptionsapparates hat in der Regel einen äußeren Durchmesser von 8, höchstens 10 mm bei einer Länge des Füllungsraumes von 80 mm (Fig. 8). Es ist selbstverständlich, daß diese Type sowohl als Chlorkalziumrohr, wie als Natronkalkrohr Verwendung findet. Meistens haben wir als Natronkalkröhren größere, d. h. solche mit einer Länge des Füllraumes bis zu 120 mm verwendet, weil sie eine größere Anzahl (mindestens 4) Analysen ohne vorhergehende Neufüllung gestatten.

Zu weite Verjüngungen der Ansatzröhrchen lassen sich lediglich durch Erweichen in der Flamme des Mikrobrenners leicht enger

machen; zu enge Stellen, die namentlich beim schnabelwärts gelegenen Ansatzröhrchen des Chlorkalziumrohres sehr schädlich sind, bläst man während des Erweichens durch einen übergestülpten Schlauch vorsichtig auf, während der Apparat gleichzeitig mit einer Schlauchkappe verschlossen ist.

Anfänglich gab ich diesen Apparaten zum Zwecke der Aufnahme größerer Natronkalkmengen eine gebauchte Form, bin aber davon völlig abgekommen und bevorzuge die rein zylindrische, weil die Auskühlungsdauer bis zur Erreichung konstanten Gewichtes bei letzteren in längstens 15 Minuten sicher vollendet ist.

Der feste Verschluß des Schliffes erfolgt im schwach angewärmten Zustand durch Krönigschen Glaskitt, der durch Zusammenschmelzen von einem Teil weißen Wachses und vier Teilen Kolophonium erhalten wird. Den ausgetretenen Überschuß der Kittmasse entfernt man nach dem Abkühlen zuerst mechanisch und dann durch Abwischen mit einem mit Benzol befeuchteten Läppchen. Soll der Apparat zur Absorption des Wassers benützt werden, so darf selbstverständlich die Schliffstelle dem erwärmten Schnabel des Verbrennungsrohres nicht zugekehrt sein. Aus diesem Grunde erfolgt seine Füllung folgendermaßen:

Um ein Verstäuben des Chlorkalziums zu verhüten, führt man zuerst ein Wattebäuschchen ein. Auf dieses bringt man entweder 2 oder 3 Stücke groben, schaumigen Chlorkalziums oder aber, wenn man sich nur des hirsekorngroßen Handelspräparates bedient, versucht man auf die Strecke von 10—15 mm neben dieser Füllmasse noch ein Watteflöckchen unterzubringen. Erst darauf füllt man hirsekorngroßes schaumiges Chlorkalzium bis unter den Schliff, deckt wieder mit viel Watte und kittet den Schliff zu. Durch die Anwendung einiger größerer Chlorkalziumstücke oder nach Anbringen eines Watteflöckchens neben dem Chlorkalzium an der Stelle des Eintritts der Verbrennungsgase vermeidet man auch nach längerer Benützung des Apparates eine plötzliche Querschnittsverlegung durch zerfließendes Chlorkalzium.

Der Apparat wird in der künftigen Stromrichtung, also vom Ansatzröhrchen ohne Schliff aus mit Kohlendioxyd gefüllt und bleibt etwa 10 Minuten unter Druck gefüllt liegen. Am bequemsten bewerkstelligt man dies durch Anfügen des Chlorkalziumrohres an das, wie später auseinandergesetzt, stets unter Kohlendioxyddruck stehende Verbrennungsrohr zur Ausführung der Stickstoff-

bestimmung. Hernach wird das Kohlendioxyd durch einen Luftstrom in derselben Stromrichtung entfernt. Am besten bedient man sich zum Durchsaugen der Mariotteschen Flasche, weil man die durchgesaugte Luftmenge von etwa 100 ccm durch das abgeflossene Wasser bequem messen kann. Derart beschickte Apparate können bei ununterbrochenem, täglichem Gebrauch wohl mindestens 50 mal, wenn nicht öfters, benützt werden, bis sie etwa 100 mg Gewichtszuwachs aufweisen.

Für die Absorption von Kohlendioxyd füllt man den Apparat ebenfalls zuerst mit einer etwa 5 mm hohen Schicht fest zusammengedrückter Watte, auf die man ohne weiteres in einer Höhe von 30 mm hirsekorngroßes schaumiges Chlorkalzium auffüllt und mit einem kleinen Watteflöckchen gegen die nachfolgende Füllung abgrenzt. Diese besteht aus hirsekorngroßem Natronkalk, von dem man sich aus der Vorratsflasche einen Teil für den Gebrauch in einer größeren Abdampfschale in flacher Schicht mit einem Wassersprengapparat etwas befeuchtet und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Diese Befeuchtung ist für eine vollkommene Absorption des Kohlendioxydes bekanntermaßen unerläßlich, soll aber nicht so stark sein, daß es zum Zusammenbacken der einzelnen Körnchen kommt. Auch hier wird der Absorptionsapparat bis unter den Schliff vollgefüllt, die Füllung mit einem kleinen befeuchteten Glaswollebäuschchen bedeckt und der Schliff zugekittet.

Auch durch das Natronkalkrohr werden, wie beim Chlorkalziumrohr geschildert, durch Anschließen an die Mariottesche Flasche 100 ccm Luft durchgesaugt. Während dieser Zeit kann man, wenn nötig, wie später ausführlich erwähnt werden soll, ein kleines Tröpfchen Wasser in das Innere des Pfropfens, der als Vorkammer dient, unter Erwärmen des Ansatzröhrchens eintreten lassen.

Die gefüllten Absorptionsapparate werden mit passenden Schlauchkappen verschlossen auf einem metallenen Schreibfederständer nur auf 2 Punkten aufliegend neben der Wage aufbewahrt.

Diese Apparate, sowie die früher geschilderten, zeigen eine Reihe von Eigentümlichkeiten, die einer eingehenden Besprechung bedürfen. Als Grundsatz hat zu gelten, daß sie vor jeder Wägung in der Weise einer Reinigung zu unterziehen sind, daß man sie zuerst mit einem feuchten Flanellappen und hierauf mit 2 Rehlederläppchen sorgfältig und allseits abwischt, bis man das Gefühl

des leichten Darübergleitens hat. Die Bewegung sei dabei teils rotierend, teils von der Mitte über die Ansatzröhrchen hinweg gerichtet, auf keinen Fall umgekehrt. Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, daß man es durch Übung dahinbringt, bei dieser Operation die geringsten Spuren von anhaftenden oft wenige hundertstel Milligramm betragenden Verunreinigungen zu erkennen. Es soll aber auch gleich hier betont werden, daß übermäßig starkes Reiben einen Fehler bedingen kann, auf den später hingewiesen werden soll. Aus diesem Grunde ist es nur vor Beginn der Analyse zulässig, die Apparate mit energischer Hand zu reinigen; da man das Abnehmen derselben nur mit frisch gewaschenen Händen vornehmen darf und sich überflüssigen Angreifens nachher überhaupt zu enthalten hat, genügt es, nach vollzogener Verbrennung das Abwischen zwar allseitig aber rasch und nur mit sanftem Druck vorzunehmen.

Durch das Abwischen und Angreifen erfährt jeder Apparat eine scheinbare Verminderung seines Gewichtes, welche wohl hauptsächlich auf die Erwärmung seiner Oberfläche zurückzuführen ist. Die Folge ist, daß der Apparat unmittelbar nach dem Abwischen einen Gewichtsanstieg zeigt, der in den ersten 5 Minuten sehr beträchtlich (0,1 mg oder selbst ein Mehrfaches dieses Wertes) ist, zwischen der 5. und 10. Minute nur mehr einige hundertstel Milligramm beträgt und in der 15. Minute einen Wert erreicht, der auch nach einer halben Stunde, wenn alle erforderlichen Bedingungen im Wägungsraume, sowie am Apparate erfüllt sind, unverändert bleibt. Nach dem Abwischen dürfen die Apparate nicht mehr angegriffen werden; zum Übertragen und Auflegen derselben auf die Wage bedient man sich daher der „Gabel" (Fig. 9) aus Aluminiumdraht.

So weit das typische Verhalten der Absorptionsapparate nach dem Abwischen. In ganz seltenen Fällen wurde beobachtet, daß die Apparate sofort nach dem Abwischen das höchste Gewicht zeigten und von da ab stets leichter und leichter wurden. Eine im Vereine mit Herrn Prof. Karl Brunner in Innsbruck durchgeführte Untersuchung gelegentlich eines solchen Vorkommnisses hat schließlich zu dem Ergebnis geführt, daß es sich dabei infolge allzu großer Trockenheit der Rehlederläppchen, die zum Abwischen der Apparate benützt wurden, um elektrostatische Ladungen der Glasoberflächen der Apparate als Ursache dieser Erscheinung

gehandelt hat, und daß das Auftreten derselben schon dadurch völlig vermieden werden kann, daß man die Rehlederläppchen in einer Glasdose aufbewahrt, in die man zeitweise den feuchten Flanellappen auf eine Stunde hineinlegt.

Außer der Gewichtskonstanz, die ein korrekt behandelter Absorptionsapparat, wie geschildert, in 10—15 Minuten erreicht, muß der Apparat noch die Eigenschaft haben, nach erfolgten Hantierungen mit demselben, wie sie im Ernstfalle oder im blinden Versuch vorgenommen werden müssen, nach neuerlichem entsprechendem Abwischen und der vorgeschriebenen Wartezeit, dasselbe Gewicht zu zeigen. Diese Eigenschaft ist nur dann vorhanden, wenn das Zimmer, in dem gewogen wird, gleich oder höher temperiert ist, wie der Raum, in dem die Verbrennung stattgefunden hat. Denn bringt man den höher temperierten Apparat in ein sehr kaltes Wagenzimmer, so reicht die Zusammenziehung der Innenluft des Apparates während des Abkühlens aus, um trotz der schützenden Vorkammern eine meßbare Menge Wasserdampf bis zu den Absorptionsmitteln gelangen zu lassen, und man findet dann fehlerhafte Gewichtszuwächse bis zu 0,03 und 0,04 Milligramm und sogar darüber. Beim Chlorkalziumrohr fällt dieser Fehler nicht schwer ins Gewicht, weil ja nur ein Neuntel seines Gewichtszuwachses der Wasserstoffmenge entspricht. Anders dagegen beim Natronkalkapparat; man schützt sich gegen diesen Fehler dadurch, daß man über das Natronkalkrohr vom Beginne bis zum Ende der Verbrennung einen doppelt gelegten, mit kaltem Wasser befeuchteten Flanellfleck als Kühlung auflegt. Denselben durch Aspiration feuchter Luft während des Abkühlens der Apparate bedingten Fehler begeht man aber auch, wenn das Abwischen so gewaltsam erfolgt, daß infolge der Erwärmung der Apparate durch Reibung trockene Innenluft austritt, an deren Stelle während

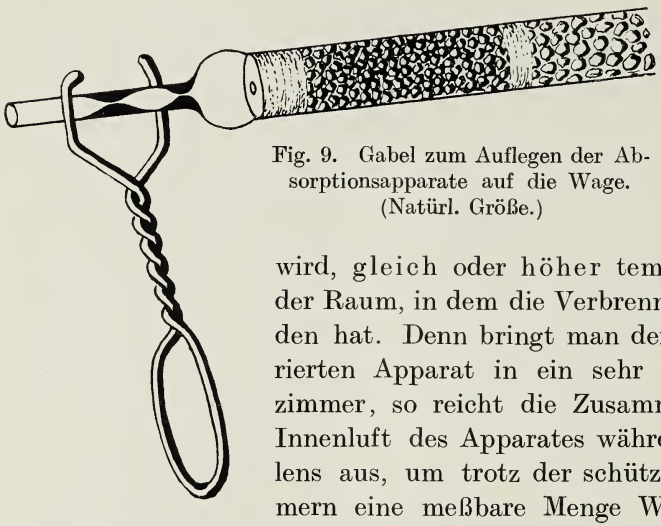


Fig. 9. Gabel zum Auflegen der Absorptionsapparate auf die Wage. (Natürl. Größe.)

des Abkühlens feuchte Zimmerluft eintritt. An schwülen Sommertagen wird man die Beobachtung machen können, daß trotz aller Vorsicht das Natronkalkrohr immerhin merkliche Gewichtszuwächse zeigt, etwa 0,02 mg, vielleicht auch etwas mehr in der Stunde. Diese Erscheinung kann dadurch völlig beseitigt werden, daß man während des Durchsaugens von Luft durch den Apparat nach erfolgter Füllung ein kleines Wassertröpfchen durch die verengten Stellen in die als Stöpsel verwendete Vorkammer des Natronkalkrohres eintreten läßt, wobei durch schwaches Erwärmen der zwei kapillar verengten Stellen des Ansatzröhrchens auch die letzten Reste von Feuchtigkeit hineingetrieben werden. Derart hergerichtete Apparate sind auch in schwüler Sommerzeit völlig gewichtskonstant, denn das kleine Wassertröpfchen im Innern des Pfropfens läßt in gleichen Zeiten annähernd ebensoviel nach außen abdunsten, als Feuchtigkeit am anderen Ende eintreten kann.

Noch eine Erscheinung soll hier Erwähnung finden. Wir haben eine Zeitlang regelmäßig beobachtet, daß die Absorptionsapparate, nachdem sie außerhalb der Wage auf dem Gestell liegend endgültig abgekühlt waren, in der Wage innerhalb der ersten 2 Minuten um 0,01—0,2 mg leichter wurden, um dann konstant zu bleiben. Diese Erscheinung erklärte sich dadurch, daß die Apparate während der Auskühlungszeit knapp über einer kalten Marmorplatte regelmäßig kälter waren als das Wageninnere. Die Erscheinung blieb aus, seitdem das Gestell mit den Absorptionsapparaten nicht unmittelbar auf der kalten Marmorplatte, sondern auf einem schlechten Wärmeleiter, etwa einem dickeren Heft, seinen Platz findet.

Endlich soll auch eines Umstandes Erwähnung getan werden, der vielfach die Ursache der Mangelhaftigkeit einer sicheren Verbindung der Absorptionsapparate untereinander und mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres ist: die ungleiche Dimension der miteinander zu verbindenden Glasteile. Bei meinen Apparaten beträgt ihr äußerer Durchmesser 3—3,5 mm. Die Durchmesserdifferenz zweier miteinander zu verbindender Ansatzröhrchen soll nie den Betrag von 0,5 mm übersteigen, weil sonst zwischen den Glasteilen und der darüber gezogenen Schlauchverbindung ein „schädlicher Raum“ entsteht, der eine breitere Eintrittspforte zu den später erwähnten „Abwegen“ schafft.

Um dieser Forderung nach annähernd gleichmäßigen Durchmessern der miteinander zu verbindenden Glasteile noch besser zu entsprechen, bilde ich mir den Schnabel des Verbrennungsrohres nicht mehr durch Ausziehen, sondern durch Ansetzen eines Röhrchens aus Jenaer Glas von 3—3,5 mm Durchmesser an eine Röhre derselben Glassorte von 10 mm äußerem Durchmesser und 400 mm Länge.

Die Mariottesche Flasche.

Sie dient zur Erzeugung eines bestimmten, leicht zu ändernden verminderten Druckes in den Absorptionsapparaten, um deren Reibungswiderstände so zu überwinden, daß im Innern der Kautschukverbindung zwischen Schnabel und Chlorkalziumrohr annähernd der Barometerstand herrscht. Sie besteht, wie aus der Zeichnung Fig. 3 *MFl* hervorgeht, aus einer Abklärflasche von $^1/_2$—1 l Inhalt, in deren unterer Tubulatur mit einem einfach gebohrten Korkpfropf ein Glasrohr von etwa 4 mm wie ein einarmiger Hebel drehbar eingefügt ist. Dieses Glasrohr ist zu diesem Zwecke an dem einen Ende rechtwinkelig abgebogen, das abgebogene Stück steckt in der Bohrung des Korkes. Der lange Teil, welcher mindestens bis zur oberen Mündung der Flasche reichen soll, ist nach der Seite hin rund abgebogen. Zur Einfügung dieses „Hebels der Mariotteschen Flasche" eignen sich Kautschukpfropfen durchaus nicht, weil sie das Glasrohr federnd festhalten, während der Hebel in der Bohrung des Korkes die geringste Lageveränderung bleibend beibehält. In der oberen Mündung der Abklärflasche steckt hingegen ein doppelt gebohrter Kautschukpfropfen, dessen eine Bohrung mit einem passenden Glasstab verschlossen wird. Bei Nichtgebrauch soll dieses Verschlußstück entfernt werden, weil sonst bei steigender Zimmertemperatur das Wasser aus der Mariotteschen Flasche trotz hochstehenden Hebels allmählich ausgepreßt wird. Durch die zweite Bohrung des Pfropfens ist eine, wie aus der Zeichnung ersichtlich, zweimal rechtwinkelig gebogene Kapillare von mindestens 2 mm Lumen und entsprechendem äußeren Durchmesser bis nahe an den Boden hindurchgesteckt.

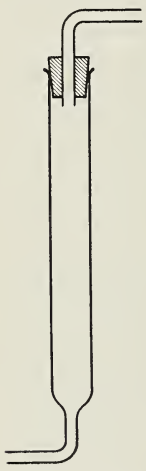


Fig. 10. Chlorkalziumrohr mit zwei rechtwinkelig abgebogenen Ansatzröhrchen. (Natürl. Größe.)

Ein Kautschukschlauch vermittelt die Verbindung zwischen dem offen nach abwärts in die Luft ragenden Ende der Kapillare einerseits und einem kleinen Chlorkalziumrohr (Fig. 10) andrerseits, welches bei der Analyse an das Ende des Natronkalkrohres mit einer gewöhnlichen Schlauchverbindung angefügt wird.

Die Verbindungsschläuche.

Die luftdichte Verbindung des Chlorkalziumrohres mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres einerseits und dem Natronkalkrohr andrerseits erfordert eine ganz besonders eingehende Betrachtung, weil erst allmählich und durch zahllose mühsame Versuche und bittere Erfahrungen die Kenntnis erlangt wurde, daß Kautschuk, obwohl er wegen seiner leichten Erhältlichkeit in der erforderlichen Form ein unentbehrliches Material des organischen Mikroanalytikers darstellt, wegen einer Reihe anderer Eigenschaften leider als für diesen Zweck sehr ungeeignet bezeichnet werden muß; denn er ist 1. hygroskopisch, 2. sehr oft von Haus aus porös oder wird es im Laufe des Gebrauches durch Entstehung von kapillaren Rissen oder Verletzungen, 3. für Kohlendioxyd durchlässig.

Seine hygroskopischen Eigenschaften treten in blinden Versuchen klar zutage; wurden sie nämlich ohne irgendwelche Vorkehrungen angestellt, so betrug der Gewichtszuwachs des Chlorkalziumrohres rund 0,1 mg, auch wenn der Kaliapparat gleichzeitig keinen Zuwachs zeigte. Diese Gewichtszunahme des Chlorkalziumrohres blieb aus, wenn sein Verbindungsschlauch zuvor im Vakuum sorgfältig getrocknet worden war, oder noch besser, wenn sich derselbe schon während des Ausglühens des Rohres längere Zeit auf dem heißen Schnabel befunden hatte, und führte zur Erkenntnis, daß die Ursachen dafür im Wasser der hygroskopischen Kautschukmasse des Schlauches zu suchen ist. Im weiteren Verlaufe hat es sich aber bei Ausführung von Analysen nicht als empfehlenswert erwiesen, diese energischen Trocknungen des Schlauches vor seiner Verwendung als Verbindungsstück durchzuführen, denn namentlich Körper mit hohem Wassergehalt zeigten dann gerade etwas zu niedrige Wasserstoffwerte. Auch diese Erscheinung ist leicht durch eine Absorption von Wasser erklärlich, das in solchen Fällen mit der zuvor getrockneten Kautschukmasse immerhin in langdauernde Berührung kommt und bei der kurzen Dauer der

Analysen nicht vollständig durch den heißen Luftstrom wieder entfernt werden kann.

Die weitere Verfolgung des Gedankens, ein geeigneteres Material zur Verbindung der Absorptionsapparate miteinander und mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres herzustellen, führte schließlich zu einer Vorbehandlung und Zubereitung der erwähnten Schlauchverbindungen, welche die getadelten Mängel des Kautschukkolloids auf ein solches Minimum herabsetzten, daß es damit oft gelingt, auch ohne Mariottesche Flasche, also ohne jegliche Rücksicht auf herrschende Druckverhältnisse, wie später begründet werden soll, brauchbare Resultate zu erzielen. Für die Anfertigung von Schlauchverbindungsstücken benützt man eine dickwandige Qualität von etwa 8 mm im äußeren Durchmesser und einem Lumen von etwa 2 mm. Engere Lumina sind unvorteilhaft, weil die starke Dehnung der Schläuche über den Ansatzröhrchen ihre Integrität ebenso schädigt, wie überflüssiges, nutzloses Quetschen und Drücken. Die innere Oberfläche muß vollkommen glatt und ohne die Spur einer Naht sein. Die Farbe scheint gleichgültig zu sein. Von einem solchen Schlauch schneide man sich für die Verbindung des Schnabels mit dem Chlorkalziumrohre 15 mm lange Stücke, für die Verbindung des letzteren mit dem Natronkalkapparat Stücke von 20 mm Länge, bringe sie in ein Kölbchen mit geschmolzenem Rohvaselin und evakuiere es nach Herstellung einer Verbindung seiner Mündung mit der Wasserstrahlpumpe auf dem siedenden Wasserbade. Sobald das Schäumen nachgelassen hat, läßt man wieder Luft ein, um dem geschmolzenen Vaselin die Möglichkeit zu geben, in alle, auch die feinsten Hohlräume einzudringen. Dieses Auspumpen und Lufteinlassen wird so lange wiederholt, bis beim höchsten erzielbaren Vakuum keine Blasen mehr aus den Schläuchen aufsteigen. Hierauf läßt man die Schläuche noch warm abtropfen, wischt sie innen und außen ab, und versieht sie, um ihnen einerseits eine größere Starrheit zu geben und um sie andererseits gegen überflüssiges, wenn nicht schädliches Quetschen und Drücken zu schützen, mit einer starren Papierhülle. Diese fertigt man am besten so an, daß man sich Schreibpapierstreifen schneidet, die etwas breiter sind, als der Länge des jeweiligen Schlauchstückes entspricht. Diese Streifen bestreicht man an ihrer ganzen Fläche mit einem Klebemittel z. B. Kleister und rollt das betreffende Schlauchstück, an einem Ende des Streifens

beginnend, so ein, daß das Papier faltenlos und ohne irgendeinen Zwischenraum zu bilden den Schlauch in 5- bis 10facher Lage umhüllt. Nach 24stündigem Trocknen an einem kühlen Ort schneidet man die beiderseits vorstehenden dicken Papierränder mit einer scharfen Schere ab und verwahrt die Schläuche gebrauchsfertig an der Wage. Vor jedesmaliger Anwendung sind sie mit einem auf einen Draht aufgewickelten dünnen Wattebäuschchen, das mit einer minimalen Glyzerinmenge imprägniert ist, innen auszuwischen. Es ist notwendig, danach mit einem trockenen faserlosen Wattewickel durchzufahren, um jeglichen Überschuß von Glyzerin zu entfernen.

Über die bei der Ausführung der Analyse erforderlichen Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse.

Aus einigen im voranstehenden schon eingestreuten Bemerkungen geht hervor, daß für die quantitative Überführung einer organischen Substanz in die Endprodukte der Verbrennung eine gewisse minimale Berührungsdauer der entstehenden Gase und Dämpfe mit den glühenden Teilen der Rohrfüllung erforderlich ist, d. h., daß die Gasstromgeschwindigkeit im Verbrennungsrohr einen gewissen maximalen Wert nicht überschreiten darf. Durch zahlreiche Analysen anerkannt schwer verbrennlicher Substanzen, insbesondere des Cholesterins, Anthrachinons und ähnlicher Körper wurde ermittelt, daß bei der Gasstromgeschwindigkeit von 3—4 ccm in der Minute die Verbrennung sicher vollständig ist.

Eine Unzahl blinder Versuche hat ergeben, daß trotz Anwendung einwandfreien Sauerstoffes und gealterter Schläuche für die Zufuhr der Gase Gewichtszuwächse der beiden Absorptionsapparate erfolgen, wenn in denselben ein stark verminderter Druck herrscht. Hingegen fielen die gefundenen Zahlen an und für sich leicht verbrennlicher Körper zu niedrig gegenüber der Theorie aus, wenn in den Absorptionsapparaten, insbesondere aber an der Verbindungsstelle zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlorkalziumrohr ein höhererDruck herrschte, als der Barometerstand. Es machte den Eindruck, als ob in dem ersten Falle durch die erwärmte Kautschukverbindung Kohlendioxyd und Wasser eingesaugt und in dem anderen Falle diese beiden verlorengegangen wären.

In dieser Richtung wurden einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse interessant genug sind, um hier angeführt zu werden. Kohlendioxyd wurde in einer Gasbürette über Quecksilber mit einem Kautschukschlauch, dessen Ende durch einen hineingesteckten Glasstab verschlossen war, abgesperrt. Schon nach wenigen Minuten konnte man eine Verminderung des Volumens wahrnehmen. Bei entsprechend langer Ausdehung des Versuches verschwindet das Gas aus dem abgeschlossenen Raum bis auf einen geringen Gasrest trotz Entwicklung eines negativen Druckes von oft mehr als 200 mm Hg. Dieselbe Erscheinung, nur etwas abgeschwächt und zeitlich verzögert ist auch bei Verwendung von Schläuchen zu beobachten, die zuvor in der schon besprochenen Weise durch Behandlung mit geschmolzenem Rohvaselin im Vakuum mit diesem erschöpfend imprägniert worden waren. Schließt man hingegen in der Gasbürette über Quecksilber ein kohlendioxydfreies Luftvolumen mit einem Schlauche ab, der längere Zeit unter Kohlendioxyddruck stand, nachdem man nur wenige Sekunden Luft durch ihn durchgesaugt hatte, um das Kohlendioxyd wenigstens aus seinem Lumen zu entfernen, so findet man auch nach mehrstündiger Versuchsdauer höchstens eine Änderung des Quecksilberniveaus von 1—2 mm. Daraus folgt, daß von Kautschuk absorbiertes Kohlendioxyd außerordentlich rasch an die reine Luft beim Durchsaugen abgegeben worden ist, d. h. die Wanderung des Kohlendioxydes erfolgt im Kautschukkolloid in der Richtung vom höheren zum niedrigeren Kohlendioxydpartiardruck sehr rasch.

Diese Versuche lehren, daß das elektive Vermögen des Kautschuks, Kohlendioxyd aufzunehmen und es in der Richtung nach der niedrigeren Konzentration hin abzugeben, durch die Imprägnation mit Vaseline höchstens eine Schmälerung erfährt, während ihm seine sonstige Fähigkeit, Wasser aufzunehmen und Wasser abzugeben, durch dieses Verfahren nahezu völlig geraubt wird; denn derart behandelte Schläuche geben auch im blinden Versuch höchstens eine Menge von 0,02—0,04 mg Wasser trotz Erhitzens über dem heißen Schnabel des Verbrennungsrohres an das Chlorkalziumrohr ab.

Aus diesen Erfahrungen folgt aber weiter, daß in die Verbindungsschläuche während der kurzen Dauer der Verbrennung etwa eingedrungenes Kohlendioxyd durch den nachfolgenden kohlen-

dioxydfreien Luftstrom nahezu restlos der Substanz des Kautschuks entzogen wird. Aus diesen Rücksichten wäre also ein Druckausgleich durch die Mariottesche Flasche völlig entbehrlich und überflüssig. Anders hingegen steht es mit der nach oftmaligem Gebrauch auch bei imprägnierten Schlauchstücken auftretenden Mangelhaftigkeit des dichten Verschlusses, die sich oft plötzlich und unbemerkt einstellt. In solchen Fällen muß es selbstverständlich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei blinden Versuchen und Analysen bei einem Überdruck im Inneren zu einem Austritt, d. h. einem Verlust von Kohlendioxyd kommen, so wie es bei einem Sinken des Innendrucks unter den Wert des jeweiligen Barometerstandes zum Einsaugen feuchter Luft kommen muß.

In diesem Falle handelt es sich also um Verluste oder Zuwächse, die auf das Vorhandensein von Undichtigkeiten der Schlauchverbindungen zurückzuführen sind: seien es nun kapillare Risse, die im Laufe der Benützung entstanden sind, oder eine von Haus aus vorhandene Porosität der Schläuche. In jedem Falle ist während des Gebrauches das Schlauchstück zwischen dem Schnabel und dem Chlorkalziumrohr infolge der Erwärmung größeren Schädigungen ausgesetzt als die Schlauchverbindung zwischen beiden Absorptionsapparaten.

Die Anwendung der Mariotteschen Flasche ermöglicht es uns, auch bei mangelhafter Dichte der Kautschukverbindungen zwischen den Absorptionsapparaten und dem Verbrennungsrohr, die aus der Verbrennung der zu analysierenden Substanz hervorgehenden Produkte ohne Verlust und ohne fälschlichen Zuwachs in den Absorptionsapparaten immer noch sicher zu gewinnen.

Die Mariottesche Flasche ist also eine Sicherheitsvorkehrung, welche uns in die Lage versetzt, völlig unbesorgt um die exakte Dichte der Verbindungen zwischen den Absorptionsapparaten und dem Verbrennungsrohr an die Analyse heranzutreten, und bietet uns noch manche andere Vorteile:

1. Können wir nach erfolgter Verbrennung der Substanz genau die Luftmenge an dem abtropfenden Wasser messen, wodurch wir die Gewähr dafür haben, daß auch alles bei der Verbrennung entstandene Wasser in das Chlorkalziumrohr hinübergetrieben

worden ist, was sonst ohne Mariottesche Flasche bei wasserstoffreichen Verbindungen kaum gelingen würde, da das in die undichten Stellen unter dem Überdruck hineingetriebene Wasser daraus kaum mehr restlos zu gewinnen ist.

2. Gestattet sie uns eine bequeme Eichung des Blasenzählers.

3. Benützen wir sie, um durch die Absorptionsapparate nach deren Füllung einen langsamen Luftstrom durchzusaugen, und

4. Um den leeren Teil des Rohres von seiner offenen Mündung aus vollständig auszuglühen.

Vergegenwärtigen wir uns die Druckverhältnisse in dem ganzen System, so wird der im Druckregler durch die Niveaudifferenz angezeigte Gasdruck von da angefangen bis in das Verbrennungsrohr zu der Stelle, wo der dreifache Asbestpfropf (Bremspfropf) hinter dem Bleisuperoxyd sitzt, annähernd ungeschwächt fortbestehen. Infolge der hohen Gasreibung, die dieser Pfropf setzt, gestattet er einerseits in gleichen Zeiten nur gleichen Gasquantitäten den Durchtritt und bedingt andererseits einen plötzlichen Druckabfall, der annähernd ungeändert bis zur ersten Verjüngung des Chlorkalziumrohres zur Abszissenachse parallel verlaufend vorzustellen ist. Denken wir uns den Barometerstand in einem rechtwinkelig geradlinigen Koordinatensystem mit der Ordinate Null eingetragen, so würde, wenn der Schnabel des Verbrennungsrohres offen stünde, also kein Absorptionsapparat daran angeschlossen wäre, das Druckdiagramm zwischen Bremspfropf und Schnabelspitze annähernd mit der Abszissenachse zusammenfallen. Fügen wir aber die Absorptionsapparate an den Schnabel an, dann wird infolge der unvermeidlichen hohen Gasreibung in den Apparaten die Geschwindigkeit des Gasstromes eine geringere und infolge des gesteigerten Innendruckes die Drucklinie mit einer positiven Ordinate parallel zur Abszissenachse verlaufen. Um diese positiven Ordinatenwerte wieder auf den Wert Null an dieser Stelle zu bringen, um also das Druckdiagramm zwischen Bremspfropf und erster kapillarer Verjüngung des Chlorkalziumrohres wieder in die Abszissenachse zu verlegen, ist es notwendig, am Ende des Natronkalkrohres einen verminderten Druck konstant wirken zu lassen. Diese Überlegungen führten eben zur Anwendung der Mariotteschen Flasche, deren Handhabung zur Herstellung der erforderlichen Druck- und Gasgeschwindigkeitsverhältnisse in den nachstehenden drei Regeln angeführt werden soll.

1. Durch Verbindung des Schnabels der Verbrennungsröhre mit der Mariotteschen Flasche ermittelt man jene Blasenfrequenz, bei der 3—4 ccm den Querschnitt der Röhre in der Minute passieren, gemessen im Meßzylinder am abfließenden Wasser. (Diese Stromgeschwindigkeit ist durch unendlich viele Stellungen des Druckreglers bei entsprechenden Neigungen des Hebels an der Mariotteschen Flasche zu erzielen.)

II. Nach Lösen der Verbindung mit der Mariotteschen Flasche stellt man den Druckregler so ein, daß man die unter I. ermittelte Blasenfrequenz dadurch wieder erzielt. Dieser Bedingung entspricht nur eine einzige Stellung des Druckreglers, die für dieses Rohr von nun ab beibehalten bleiben muß.

III. Wenn nun die Absorptionsapparate ohne die Mariottesche Flasche bei Beginn der Verbrennung angefügt werden, so tritt eine Verlangsamung der Blasenfrequenz ein. Durch Verbindung der Mariotteschen Flasche mit den Absorptionsapparaten und Handhabung ihres „Hebels" überwindet man die Reibungswiderstände der Absorptionsapparate in dem Maße, daß dieselbe Blasenfrequenz wieder zustande kommt, wie sie in I. und II. ohne Absorptionsapparate festgestellt wurde. Weiters soll bemerkt werden, daß ein um etwa 5—10 mm stärkeres Saugen mit der Mariotteschen Flasche weniger nachteilig ist, als das Zustandekommen eines positiven Innendruckes in den Absorptionsapparaten, was leicht zu Kohlenstoff- und Wasserstoffverlusten führt, während ein etwas stärkeres Saugen bei tadellosen Kautschukverbindungen eher noch korrekte Werte liefert, weil der imprägnierte Schlauch fast nichts abzugeben vermag und weil sich zum negativen Innendruck der Absorptionsapparate noch die konzentrisch wirkenden elastischen Schlauchkräfte addieren, um kleine Undichtigkeiten zu verschließen. Hingegen erhält man bei etwas schadhaft gewordenen Kautschukverbindungen, und dies betrifft namentlich das Stück zwischen Schnabel und Chlorkalziumrohr, bei noch stärkerem Saugen mit der Mariotteschen Flasche unbedingt zu hohe Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff.

Aus dem Gesagten geht wohl deutlich hervor, welche hohe Wichtigkeit den Eigenschaften der Schlauchverbindungsstücke beizulegen ist und daß wir in der Imprägnation einerseits und der richtigen Anwendung der Mariotteschen Flasche

andererseits die Mittel besitzen, ihre Mängel erfolgreich zu bekämpfen. Da uns infolge des Weltkrieges immer minderwertigere Schlauchqualitäten zur Verfügung stehen werden, so scheint mir die Betonung dieser Umstände in der jetzigen Zeit noch besonders wichtig.

Für die Zukunft, in der uns wieder erstklassiges Schlauchmaterial zugänglich sein wird, möchte ich anführen, daß wir eher auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche, als auf die Imprägnation werden verzichten dürfen. In diesem Falle hat man als sichernden Abschluß gegen feuchte Luft an das Natronkalkrohr nur jenes kleine senkrechthängende Chlorkalziumrohr mit zwei rechtwinkelig gebogenen Ansatzröhrchen mittels eines Schlauchstückes anzufügen, das wir bisher immer am Ende des Schlauches der Mariotteschen Flasche zu demselben Zwecke verwenden. Hervorzuheben ist, daß an diesem Chlorkalziumrohr (Fig. 10) die rechtwinkelig gebogenen Ansatzröhrchen keinerlei kapillare Verengungen oder sonstige Stromhindernisse bieten dürfen, weil nach dem Gesagten jede Druckerhöhung zu vermeiden ist. Aus demselben Grunde ist auch das Anbringen eines Blasenzählers an dieser Stelle nicht ratsam und außerdem überflüssig.

Das Ergebnis sämtlicher Bemühungen ist eine Apparatanordnung, in der auf Grund theoretischer Überlegungen eine Reihe von Bedingungen in weit vollkommenerer Weise erfüllt ist, als dies bei der bisher noch allgemein üblichen Makroanalyse zutrifft. Sie ermöglicht es, die Gase mit einer ganz bestimmten, leicht einstellbaren, empirisch ermittelten Stromgeschwindigkeit aus dem Verbrennungsrohr austreten zu lassen und gewährleistet dadurch, daß jedes Stoffteilchen während einer bestimmten, stets gleich langen Zeitdauer mit der als allgemein zweckentsprechend erkannten Rohrfüllung („Universalfüllung") in Berührung bleibt. Diese wurde durch einen nahe der Austrittstelle der Gase aus dem Verbrennungsrohr angebrachten Bremspfropf erzielt. Seine Wirkung ist eine wesentlich andere, als die einer Quetschhahnregulierung der Gase an der Eintrittsstelle in eine Verbrennungsröhre, in der keinerlei Stromhindernisse angebracht sind, denn diese Anordnung sorgt höchstens nur für eine Gleichmäßigkeit der Einströmung, nicht aber für eine gleichmäßige Berührungsdauer mit der glühenden Rohrfüllung.

Da die genannten Leistungen des Bremspfropfes nur bei gleichbleibendem Druck möglich sind und dieser durch einen an und für sich schwer und unsicher zu handhabenden Quetschhahn nicht immer leicht zu erreichen ist, wurde dies durch Anwendung eines kleinen gläsernen Glockengasometers (Druckregler) erzielt, der jederzeit den für die beabsichtigte Geschwindigkeit erforderlichen Druck zu kontrollieren gestattet und eine Überschreitung desselben ganz unmöglich macht.

Die Anstellung blinder Versuche

ist zum Zwecke der Feststellung des tadellosen Zustandes einer gegebenen Apparatanordnung, sowie zur Ermittlung vorhandener Fehler unerläßlich.

Der blinde Versuch wird so angestellt, wie im Ernstfalle eine Analyse nur mit dem Unterschiede, daß man kein Schiffchen einführt und auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche in diesem Falle aus dem Grunde verzichtet, weil von einem etwaigen Gewichtszuwachs des Natronkalkrohres infolge Nichtanwendens der Druckausgleichung durch die Mariottesche Flasche nur ein verschwindend kleiner Teil verloren gehen kann. Da man stets aus flüssiger Luft bereiteten Bombensauerstoff und aus dem Freien genommene Luft zur Füllung der Gasometer nimmt, sowie man auch als Zuleitungen nur gealterte Schläuche verwendet, so kommt der blinde Versuch eigentlich heute nur mehr zur Beurteilung dessen in Anwendung, ob ein frisch gefülltes oder schon lange in Gebrauch gewesenes Rohr genügend lange ausgeglüht worden ist. Namentlich bei frisch gefüllten Röhren beobachtet man oft nach vielstündigem Ausglühen ganz beträchtliche Zuwächse des Chlorkalzium- und Natronkalkrohres. In diesem Falle ist die Ursache des Gewichtszuwachses beim Natronkalkrohr zweifellos auf das Bleisuperoxyd zurückzuführen, welches außer der Eigentümlichkeit, Wasser adsorbiert zu halten, auch die Eigenschaft hat, die letzten Anteile von Salpetersäure, die bei seiner Reinigung benützt worden sind, lange zurückzuhalten. Aus diesem Grunde glühen wir neugefüllte Röhren im raschen Luft- oder Sauerstoffstrom, bevor der erste blinde Versuch angestellt wird, mindestens einen Tag lang aus. Auch das Bleichromat scheint zu solchen Zuwächsen Anlaß geben zu können, wenn es nicht vor dem Einfüllen in einer Schale tüchtig ausgeglüht worden ist.

Nicht jeder Gewichtszuwachs der Absorptionsapparate ist ein Beweis für einen mangelhaften Zustand der Rohrfüllung oder der Gase und ihrer Zuleitungswege, sondern auch andere Einflüsse, die ganz besondere Beachtung verdienen, können derartige fehlerhafte Gewichtszuwächse verursachen. Von diesen sind in erster Linie anzuführen: überflüssig starkes Glyzerinieren der Schlauchverbindungsstücke und mangelhaftes oder fehlerhaft ausgeführtes Abwischen der Absorptionsapparate nach Beendigung des Versuches. Gerade letzterer Umstand ist beim Anfänger oft Ursache zu hoher Analysenwerte. Außer diesen groben Fehlern sei aber hier noch ganz besonders auf zwei Einflüsse hingewiesen, die auch den Geübten unvermutet in Verlegenheit setzen können. Das ist erstens eine wesentlich tiefere Temperatur des Wägungsraumes, wodurch es beim Abkühlen der Apparate zur Aspiration feuchter Zimmerluft kommt, und zweitens eine mangelhafte Übereinstimmung in der Trocknungsfähigkeit der Füllung beider Absorptionsapparate und der Füllung des U-Rohres mit dem Blasenzähler. Lange blieb uns dieser Einfluß unerkannt, weil bei dem oftmaligen Gebrauch die Füllungen unserer Apparate in verhältnismäßig kurzen Zeiträumen gewechselt wurden. Ganz anders steht aber die Sache, wenn gefüllte Apparate längere Zeit unbenützt, wenngleich mit Schlauchkappen verschlossen, liegenbleiben. Dann kommt es zu einer Ausgleichung des Wassergehaltes im ganzen Bereiche ihrer Füllung, so daß z. B. in einem solchen benützt gewesenen Chlorkalziumrohr Wasser von der Eintrittsstelle des Gasstromes gegen die Austrittsstelle hin wandert und bei neuerlicher Benützung der durchtretende Gasstrom nicht mehr jenen Grad von Trockenheit erlangt, der ursprünglich damit zu erzielen war und daß ein daran angeschlossenes, aber vollkommen frisch gefülltes Natronkalkrohr einem mehr oder weniger beträchtlichen Gewichtszuwachs im blinden Versuch erfährt. Wiederholt man in einem solchen Falle unter sonst korrekten Bedingungen den blinden Versuch mit vertauschten Absorptionsapparaten, so wird wohl das an den Schnabel des Verbrennungsrohres in diesem Falle anstoßende Natronkalkrohr einen Gewichtszuwachs, das Chlorkalziumrohr hingegen keinen anzeigen und eine mit diesen Apparaten sonst korrekt ausgeführte Analyse wird einen auffallend niedrigen Wasserstoffwert und einen viel zu hohen Kohlenstoffwert aufweisen. Ist hingegen im Chlorkalziumrohr die Füllung erneuert worden, im Natronkalkrohr aber

trotz wiederholten Gebrauches nur der Natronkalk und nicht das Chlorkalzium, und hat das schon belastete U-Rohr auch keinerlei Neufüllung erfahren, so wird man mit solchen Apparaten im blinden Versuch einen beträchtlichen Zuwachs am neugefüllten Chlorkalziumrohr feststellen können, während das Natronkalkrohr keinerlei Zuwachs aufweisen wird. Annähernd dasselbe Verhalten wird sich darauf aber auch im blinden Versuch mit vertauschten Absorptionsapparaten zeigen und eine mit solchen Apparaten ausgeführte Analyse wird trotz richtiger Ausführung zu hohe Wasserstoffwerte und zu niedrige Kohlenstoffwerte zeigen.

Aus diesem Grunde benützen wir zur Füllung der Absorptionsapparate, wie des U-Rohres mit dem Blasenzähler stets dasselbe hirsekorngroße Chlorkalziumpräparat aus einer und derselben Flasche mit eingeriebenem, vaseliniertem Stöpsel. Man scheue nicht die Mühe, nach jeder mehrwöchigen Arbeitsunterbrechung die Absorptionsapparate sowohl, wie das U-Rohr mit dem Blasenzähler vollkommen neu zu füllen. Man erspart sich durch diese kleine Aufmerksamkeit viele bittere Enttäuschungen.

Verschiedene Betrachtungen.

Im nachfolgenden will ich eine Reihe von Gedanken zum Ausdruck bringen, welche für den Anfänger, der sich die Methoden zueigen machen will, zwar untergeordnetes Interesse besitzen, die aber im Laufe der Ausarbeitung der mikroanalytischen Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bestimmend und richtunggebend waren. Es sind dies Betrachtungen erstens über den Einfluß mangelhafter Schlauchverbindungen auf das Analysenresultat unter verschiedenen Bedingungen und zweitens solche über die Beziehungen zwischen Druck, Geschwindigkeit des Gasstromes und der Konstruktion der Absorptionsapparate.

Die Fehler, die im Gewichte des Natronkalkrohres bei Verwendung nicht imprägnierter, etwas poröser, aber durchaus noch nicht schwer beschädigter Schlauchverbindungen infolge Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche entstehen, betragen bis zu 0,05 mg. Es ist klar, daß unter diesen Umständen brauchbare Analysenresultate bei Substanzmengen unter 5 mg nur dann zu erhalten sind, wenn man sich im Bereiche von sich kompen-

sierenden Fehlern bewegt, wenn z. B. die Gase nicht einwandfrei sind oder wenn nicht gealterte, gute, neue Kautschukschläuche für die Gaszuleitung oder endlich wenn Absorptionsapparate zur Verwendung kommen, die annähernd gerade jene Zunahme während der Auskühlungsdauer zeigen, die den Fehlbetrag wegen Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche ausgleichen.

Bei Anwendung größerer Substanzmengen, etwa 10 mg wird aber der besprochene Einfluß schon so klein werden, daß die dadurch bedingten Abweichungen der gefundenen Zahlen weit innerhalb der zulässigen Fehlergrenze fallen.

Folgende Überlegungen erhärten die Richtigkeit dieser Anschauung: bei Verwendung von 2,727 mg Substanz entspricht 0,01 mg Kohlendioxyd 0,1% Kohlenstoff. Da es der Geübte dahin bringen wird, mit meinen Absorptionsapparaten eine reproduzierbare Gewichtskonstanz bis auf 0,005 mg zu erzielen, so wird es verständlich, daß unter Berücksichtigung aller von mir erhobenen Einflüsse, bei Verbrennung von rund 1,000 mg noch korrekte Analysenwerte gefunden worden sind; denn bei Anwendung von 1,363 mg entspricht ein Fehler von 0,005 mg im Gewichte des Natronkalkrohres erst einer Abweichung von 0,1% Kohlenstoff im Resultate.

Um wieviel weniger die verschiedenen fehlerbedingenden Einflüsse das Analysenresultat bei Vergrößerung der Substanzmenge ändern können, lehrt dieselbe Betrachtungsweise: bei Verwendung von 11,908 mg Substanz bedingt erst ein Falschgewicht voo 0,04 mg Kohlendioxyd einen Fehler von 0,1% Kohlenstoff, bei 13,655 mg ein Fehler von 0,1 mg (!) Kohlendioxyd erst eine Abweichung von 0,2% im Kohlenstoffwerte. Unter diesen Umständen, d. h. bei 13,6 mg Einwage können wir aber schon frisch entwickelten Sauerstoff heiß durch einen Kautschukschlauch in den Vorratsgasometer einleiten und neue, nicht gealterte Kautschukschläuche verwenden, ohne gerade befürchten zu müssen, daß die erlaubte Fehlergrenze wesentlich oder überhaupt überschritten werde.

So sehr diese Überlegungen zugunsten der Vergrößerung der Substanzmengen sprechen, sind es hingegen andere Umstände, die den kleinen Substanzmengen im Bereiche von etwa 2—5 mg den Vorzug geben. Dieser Fall tritt namentlich dann ein, wenn neben Stickstoff auch Halogene und Schwefel am Aufbau der zu analysierenden Substanz beteiligt sind, weil das restlose Zurück-

halten jener im Natronkalkrohr absorbierbaren Gase bei Awendung dieser kleineren Einwagen, selbstverständlich unter Einhaltung aller der ermittelten notwendigen Bedingungen, bei meiner Art der Rohrfüllung so sicher erfolgt, daß die Leistungsfähigkeit der Füllung die längste Lebensdauer eines solchen Verbrennungsrohres (zwischen 200 und 300 Analysen) weit überdauert. Bei Verbrennung größerer Mengen solcher Substanzen würde sich aber die Füllung vorzeitig erschöpfen. Auch wenn wir von der Dauerhaftigkeit des Rohres und seiner Füllung vollkommen absehen, ist der Umstand allein, daß die Verbrennung größerer Substanzmengen die Aufmerksamkeit des Experimentators überflüssigerweise länger beansprucht, so daß es infolge Ungeduld oft leicht zu Fehlern schwerster Art kommt, Grund genug, die kleineren Einwagen zu bevorzugen.

Es ist ganz selbstverständlich, daß die Schlauchverbindungsstellen bei Nichtanwendung der Mariotteschen Flasche unter um so größerem Drucke stehen, je größer die Gasstromgeschwindigkeit ist, und daß der Unterschied gegenüber dem Barometerstande um so mehr verschwinden wird, je geringer die Geschwindigkeit der im ganzen System sich bewegenden Gase ist. Daraus folgt aber, daß man bei der außerordentlich geringen Gasgeschwindigkeit von etwa 1—2 ccm in der Minute schon auf den Gebrauch der Mariotteschen Flasche auch bei nicht ganz einwandfreien Schläuchen bei der Analyse verzichten kann; denn bei dieser Gasgeschwindigkeit bleibt die Frequenz der Blasenfolge im Blasenzähler fast gleich, ob nun die Absorptionsapparate an das Verbrennungsrohr angefügt sind oder nicht. Die Anwendung einer so geringen Gasstromgeschwindigkeit (1—2 ccm in der Minute) empfiehlt sich aber aus dem Grunde nicht, weil dabei die Abführung der aus der Verbrennung der Substanz hervorgehenden Gase und Dämpfe in der Stromesrichtung auf große Schwierigkeiten stößt und es oft zum Zurückschlagen derselben in der umgekehrten Richtung kommt, was inbesondere bei sublimierenden Körpern leicht wahrzunehmen ist. Bei einer Gasstromgeschwindigkeit von 3—4 ccm in der Minute, wie wir sie stets mit größtem Vorteil anwenden, kommt es aber schon zu einer Druckerhöhung an den Kautschukverbindungen, die sich sehr gut aus der sehr merklichen Herabminderung der Blasenfrequenz nach Anfügen der Absorptionsapparate erschließen läßt. Die geringste Mangelhaftigkeit der Kautschukverbindungen,

wie feinste kapillare Undichtigkeiten, wird durchströmendem Kohlendioxyd einen willkommenen Anlaß bieten, in eben schon merklicher Menge auf Abwege zu geraten. Demzufolge wird in einem solchen Falle, wenn der blinde Versuch auch völlig korrekte Werte, d. h. keinerlei Zuwachs, insbesondere am Natronkalkrohr aufweist, eine ohne Anwendung der Mariotteschen Flasche im übrigen korrekt ausgeführte Analyse einer reinen Substanz einen gegenüber dem theoretischen Werte mindestens um einige zehntel Prozent zu niedrigen Kohlenstoffwert liefern.

Anders steht hingegen die Sache, wenn trotz Anwendung einiger Sorgfalt auch nach längerem Ausglühen des hergerichteten Verbrennungsrohres der blinde Versuch noch immer einen geringfügigen Gewichtszuwachs des Natronkalkrohres aufweist, weil irgendwo im ganzen System noch eine Kohlenstoffquelle sich befindet, sei es, daß statt frischer Luft mit Dämpfen organischer Lösungsmittel geschwängerte Laboratoriumsluft in den Luftgasometer eingefüllt wurde oder daß nicht sorgfältig gealterte Schläuche angewendet worden sind, oder das Bleisuperoxyd oder vielleicht auch das Bleichromat ihre saueren Bestandteile noch nicht vollkommen abgegeben haben. In einem solchen Falle wird eben der blinde Versuch mit und ohne Mariottesche Flasche noch einen Gewichtszuwachs bis etwa zu 0,03—0,05 mg aufweisen, die im übrigen korrekt durchgeführte Analyse einer einheitlichen Substanz bei richtiger Anwendung der Mariotteschen Flasche einen um einige zehntel Prozente gegenüber der Theorie höheren Kohlenstoffwert zeigen, hingegen die Analyse derselben Substanz ohne Anwendung der Mariotteschen Flasche einen annähernd mit dem theoretischen Werte scharf übereinstimmenden Kohlenstoffwert aufweisen. Es ist klar, daß dieser zwar richtige Wert nur dem Umstande zu verdanken ist, daß zwei mit entgegengesetzten Vorzeichen versehene Fehler einander kompensieren.

Außer der Herabsetzung der Stromgeschwindigkeit gibt es aber noch ein zweites Mittel, um eine Druckbelastung der Kautschukverbindungen in ihrem Innern zu vermeiden: die Herabsetzung der Stromhindernisse in den Absorptionsapparaten. Diese Herabsetzung erfolgt mit Leichtigkeit dadurch, daß die kapillaren Verjüngungen der Ansatzröhrchen, sowie die kapillaren Öffnungen in den beiden Glaswänden derselben, welche den zu füllenden Innenraum gegen die Vorkammern abgrenzen, etwas weiter gemacht

werden. Diese Erweiterung des Strombettes an den genannten Stellen hat aber notwendigerweise eine größere oder geringere Schädigung der Gewichtskonstanz solcher Apparate zur Folge. Man kann allerdings Absorptionsapparate mit verhältnismäßig weiteren Durchtrittsstellen, also geringerem Widerstand dann lange gewichtskonstant erhalten, wenn man die Vorkammern derselben größer macht. Dieses Kompensationsmittel kann aber aus verschiedenen Gründen nur in beschränktem Maße angewendet werden, da die Vergrößerung der Vorkammerräume eine Reihe anderer Unbequemlichkeiten und Einflüsse nach sich zieht: so erfordert z. B. die Vertreibung des Wassers aus der Vorkammer des Chlorkalziumrohres in dessen Innenraum dann mehr Aufmerksamkeit während der Analyse. Eine goße Vorkammer am anderen Ende, die sich während des Auskühlens an der Wage vor Ausführung der Analyse mehr oder weniger leicht mit feuchter Luft gefüllt hat, würde durch Übertritt dieser in das Natronkalkrohr während der Analyse eine merkliche, aber fehlerhafte Gewichtszunahme des letzteren bedingen. Nur die an der Austrittsstelle des Gasstromes befindliche Vorkammer des Natronkalkrohres kann, ohne einen schädlichen Einfluß befürchten zu müssen, stark vergrößert werden. Solche Apparate zeichnen sich sogar durch ganz besonders große Gewichtskonstanz aus. Für die Vorkammer der Eintrittsstelle des Gasstromes am Natronkalkrohr, also für den Innenraum seines Stöpsels, gilt aber dieselbe Überlegung, wie für den Stöpselraum des Chlorkalziumrohres. Aus der Erfahrung hat sich nun ergeben, daß bei einem Durchmesser der verengten Stellen an den Absorptionsapparaten von 0,2 bis höchstens 0,3 mm die Vorkammern nicht weniger als ein Zwölftel des zur Füllung bestimmten Innenraums betragen sollen, wenn sie eine hinreichend einwandfreie Gewichtskonstanz zeigen sollen. Bei der genannten Dimension der kapillaren Durchtrittsöffnungen für den Gasstrom ist die Drucksteigerung im Innern der Apparate nicht mehr sehr beträchtlich; denn die Blasenfrequenz erleidet durch das Anfügen solcher Absorptionsapparate an den Schnabel des Verbrennungsrohres eine nur geringfügige Verminderung und die Analysenresultate, die sich damit ohne Anwendung der Mariotteschen Flasche erzielen lassen, sind leidlich gut, wenn sonst alle Bedingungen einwandfrei sind: der Kohlenstoffwert ist in der Regel noch gut brauchbar, obwohl ein wenig zu niedrig, der Wasserstoffwert meist weniger

befriedigend, weil zu niedrig, denn das Wasser wird an der Verbindungsstelle zwischen Schnabel des Verbrennungsrohres und Chlorkalziumrohr entweder, soweit es schon kondensiert ist, in die feinsten kapillaren Ritzen der Schlauchverbindung hineingetrieben oder es diffundiert als Dampf infolge seines niedrigeren Molekulargewichtes gegenüber dem der Kohlensäure (18 : 44) auf diesen Abwegen in der Schlauchverbindung weiter.

Diese Betrachtungen mögen genügen, um zu zeigen, daß in der Konstruktion der Absorptionsapparate eine Reihe von Bedingungen, mitunter gegensätzlicher Wirkung, berücksichtigt sein müssen, um den vollen Erfolg zu sichern. Merkwürdig dabei ist, daß ich sozusagen instinktiv schon im Jahre 1911 die ersten ihren Zweck vollkommen erfüllenden Absorptionsapparate gebaut habe, und daß erst die vielfachen nachträglichen Abänderungen derselben zu den eben mitgeteilten Einsichten und Ergebnissen geführt haben.

Wählt man die kapillaren Durchtrittsöffnungen an den Absorptionsapparaten noch enger als 0,2—0,3 mm, bei sonst gleichbleibenden Dimensionen, also etwa 0,1 mm und darunter, so werden die Verhältnisse infolge wesentlich erhöhter Drucksteigerung im Innern, die sich an der auffallenden Herabsetzung der Blasenfrequenz erkennen läßt, für die quantitative Gewinnung der Verbrennungsprodukte noch ungünstiger. Namentlich gilt dies von den beiden kapillaren Verjüngungen des Chlorkalziumrohres an seiner dem Schnabel zugekehrten Seite, weil es hier, wenn ihr Durchmesser unter 0,2 mm sinkt, oft sehr leicht zum völligen Verschluß derselben durch ein Tröpfchen kondensierten Wassers kommt; die dadurch bedingte Unterbrechung der gleichmäßigen Bewegung des Gasstromes zieht meist andere Folgen nach sich, die den Erfolg der Analyse ganz in Frage stellen. Sorgen wir jedoch für eine völlige Druckentlastung des Innern der Absorptionsapparate und damit auch ihrer Schlauchverbindungen, so sind wie mit einem Schlage alle Nachteile verschwunden. Dieselbe Wohltat übt aber die Mariottesche Flasche durch ihre druckentlastende Wirkung auch dann aus, wenn Absorptionsapparate mit weniger engen Durchgangsöffnungen durch etwas mangelhafte, etwa rissig gewordene Schlauchstücke verbunden werden. Solche Mängel sind oft nicht sofort zu bemerken und daher halte ich die Anwendung der Mariotteschen Flasche nicht nur für den exakteren, sondern auch für den sichereren Weg zum vollen Erfolg,

natürlich bei sonst einwandfreien Bedingungen, insbesondere bei voller Reinheit des blinden Versuches in beiderlei Anordnung der Absorptionsapparate.

Überblicken wir die hier gemachten Betrachtungen, so ergibt sich, daß wir auf die erfolgreiche und klaglose Durchführung mikroanalytischer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen stets sicher zu rechnen haben, wenn wir außer für reine Gase und richtige Rohrfüllung dafür sorgen, daß die folgenden Bedingungen strenge eingehalten werden.

1. Der Trockenheitsgrad des in das Verbrennungsrohr eintretenden und des aus den beiden Absorptionsapparaten austretenden Gasstromes muß gleich groß sein. (Gleichwertigkeit des Chlorkalziums im U-Rohr und in den Absorptionsapparaten.)

2. Jedes brennbare Dampfteilchen muß mit der heißen Rohrfüllung die zur völligen Durchführung der beabsichtigten Reaktion erforderliche Zeit in Berührung bleiben. Dies gewährleistet einerseits der Bremspfropf hinter dem Bleisuperoxyd, der in gleichen Zeiten nur gleichen Gasmengen den Durchtritt gestattet, und anderseits der Druck, unter dem bei entsprechender Stellung des Druckreglers die Gase in das Verbrennungsrohr eintreten (Austrittsgeschwindigkeit 3—4 ccm in der Minute).

3. Es muß vermieden werden, daß Anteile der Verbrennungsprodukte entweder verlorengehen oder daß sich ihnen vor Eintritt in die Absorptionsapparate Stoffe anderer Herkunft beimengen. Die Erfüllung dieser Bedingung hängt ab: a) von der sorgfältigen Auswahl und richtigen Behandlung der Schlauchverbindungsstücke, b) von der Kongruenz der Dimensionen der mit ihrer Hilfe aneinander zu schließenden Glasteile der Absorptionsapparate und des Schnabels und c) davon, daß im Innern dieser Verbindungsstellen kein vom jeweils herrschenden Barometerstande stark abweichender Druck herrscht. (Richtige Anwendung der Mariotteschen Flasche.)

Die Vorbereitung der Substanzen für die Analyse.

A. Feste Körper.

Bei dem Umstande, als die Mehrzahl der zur Analyse gelangenden Körper in der Regel nicht hygroskopisch ist, kann man die Wägung der Substanz meist im offenen Platinschiffchen ohne weiteres vornehmen. Letzteres wird in den vorgeschriebenen Dimensionen von der Platinschmelze Heraeus in Hanau a. M. in Handel gebracht. Vor jeder Verbrennung kocht man das Schiffchen in verdünnter Salpetersäure in einem Reagensglase aus, glüht es an einem Platinhäkchen hängend in der Flamme und bringt es auf einen kreisrunden Kupferblock von 40 mm Durchmesser mit oben schwach konkaver Fläche, wo das Schiffchen in wenigen Sekunden die Temperatur des Wägungsraumes annimmt. Diese Kupferblöcke stellt man sich am besten in kleine Handexsikkatoren, in denen man die gereinigten, gewogenen Schiffchen mit und ohne Substanz bis zum weiteren Gebrauch geschützt aufbewahrt.

Das vorbereitete Platinschiffchen nimmt man bei der Wage mit dem Kupferblock aus dem Exsikkator, stellt beide neben die linke Wagschale und überträgt es, indem man es mit der gereinigten Platinspitzenpinzette am Griffe faßt, auf die Wagschale. Den Kupferblock hat man vor der Wägung zu entfernen, denn auch etwaige geringe Temperaturunterschiede desselben gegenüber dem Wageninneren können eine Nullpunktsverschiebung bedingen. Nach erfolgter Wägung, die hier mit einer Genauigkeit von 0,001 mg mit größter Sorgfalt zu erfolgen hat, überträgt man das Schiffchen auf die rein abgewischte Seite des Analysenheftes und füllt mit Hilfe einer Federmesserspitze eine passende Menge der zu analysierenden Substanz in das Schiffchen ein. In der Regel wird man nicht weniger als 3, aber auch nie mehr als 5 mg Substanz für nötig halten. Größere Mengen zu verbrennen, ist nicht nur überflüssig, sondern unter Umständen sogar nachteilig, weil die Aufmerksamkeit des Experimentators dadurch nur länger in Anspruch genommen wird. In besonderen Fällen wird man aber auch mit kleineren Mengen als 3 mg sein Auslangen finden; hat man sich durch einen blinden Versuch von der Tadellosigkeit sämtlicher Versuchsbedingungen überzeugt, so kann man im Nötigungsfalle sogar mit weniger als 2 mg Substanz brauchbare, korrekte Zahlen erhalten. Die kleinste Menge, von der bisher eine noch

ganz gut stimmende Mikroanalyse ausgeführt worden ist, war rund 1 mg!!

Vor der Übertragung des gefüllten Schiffchens auf die Wage erfaßt man es wieder mit der Pinzette und pinselt es an der Unterseite und an den Seiten der Länge nach mit einem trockenen, durch Klopfen sorgfältig entstäubten Marderhaarpinsel ab, um etwa außen anhaftende Substanzteilchen zu entfernen. Die Wägung des mit der Substanz gefüllten Schiffchens hat mit derselben Genauigkeit wie die erste Wägung des leeren Schiffchens zu erfolgen. Nun bringt man wieder den Kupferblock neben die linke Wagschale, überträgt das Schiffchen auf den Block und beide in den Exsikkator.

Bei hygroskopischen Körpern ist man genötigt, sowohl das leere Schiffchen als auch dieses samt der Substanz in einem Wäge-

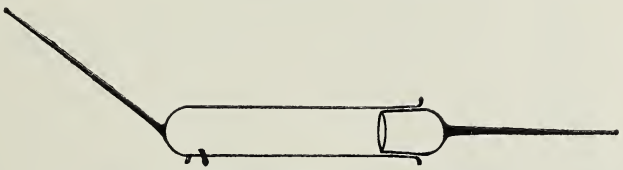


Fig. 11. Wägegläschen. (Natürl. Größe.)

gläschen (Fig. 11) unterzubringen. Wegen der hohen Wärmekapazität des Glases sind die Griffe an diesem Wägegläschen sehr dünn, um den Einfluß des Anfassens an diesen Stellen auf das geringste Maß zu beschränken. Das Wägegläschen selbst soll weder im Exsikkator, noch bei hoher Temperatur getrocknet werden. Man verwahrt es am besten im Wagengehäuse, wo es stets mit richtiger Temperatur und Feuchtigkeitssättigung für die Wägung bereit bleibt.

Ist man genötigt, hygroskopische Substanzen im Vakuum über Schwefelsäure zu trocknen, so empfiehlt es sich, die in das Schiffchen schon eingewogene, noch nicht getrocknete Substanz ins Vakuum zu stellen, denn diese kleine Menge trocknet rascher und eine neuerliche Wasseraufnahme wird durch Wegfallen des nachträglichen Einfüllens vermieden, wenn man sich damit beeilt, das Schiffchen rasch in das Wägegläschen einzuführen und dieses zu verschließen.

Hat man die Trocknung bei höherer Temperatur, aber

gewöhnlichem Druck durchzuführen, so bedient man sich mit großem Vorteile des sogenannten Trockenblockes (Fig. 12), eines etwas größer dimensionierten Kupferblockes, als es die schon erwähnten Wägeblöcke sind. Er ist ebenfalls mit einer konkaven Oberseite versehen; außerdem hat er eine radiäre Bohrung, in die ein Thermometer mittels eines Asbestpapierstreifens eingesetzt wird. Er ruht auf einem Eternitring, der durch drei Füße in der Höhe von 5 cm über der Tischplatte gehalten wird. Einer dieser Füße ist nach oben verlängert und dient als Stütze für den herausragenden Teil des Thermometers. Die Erwärmung erfolgt durch die entleuchtete Flamme eines unter dem Kupferblock auf der Tischplatte stehenden Mikrobrenners, seiner eigentümlichen Form

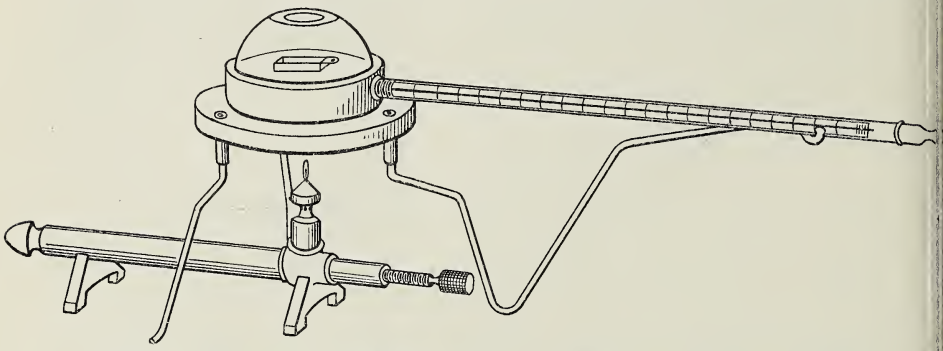


Fig. 12. Trockenblock mit Mikrobrenner und Thermometer in Verwendung. ($^1/_2$ natürl. Größe.)

und Gestalt wegen auch „Dackelbrenner“ genannt. Das Wesentliche daran ist, daß das Gas aus einer Speicksteindüse austritt, wie sie bei den Azetylenlampen Verwendung finden. Infolge der vier seitlichen Bohrungen, die diese Düsen auszeichnen, kommt es zur Beimengung von Luft und daher zur Entleuchtung der Gasflamme. Die Größe dieser kann durch eine feine Einstellschraube bis auf die Größe eines Stecknadelkopfes, ohne zu verlöschen, verkleinert werden. Infolge dieser Regulierungsmöglichkeit gelingt es, innerhalb weniger Grade die Temperatur konstant zu erhalten. Bei der Verwendung, z. B. bei Kristallwasserbestimmungen wird die im Schiffchen mit einer Genauigkeit von drei Dezimalen abgewogene Substanz mitten auf die konkave Fläche des Trockenblockes gestellt und mit einem umgekehrten gläsernen Abdampfschälchen bedeckt. Die Temperaturangaben des Thermometers sind bis 150

Grad hinreichend genau; bei höheren Temperaturen erreicht die zu trocknende Substanz nicht mehr die vom Thermometer angegebene Temperatur. Dieser Trockenblock leistet auch bei präparativen Arbeiten außerordentlich gute Dienste, z. B. wenn es sich darum handelt, kleine Mengen noch feuchter Kristallisationen rasch zu trocknen, um deren Schmelzpunkt sofort bestimmen zu können.

In besonderen Fällen hat das Trocknen im Vakuum bei erhöhter Temperatur zu erfolgen. Dies erreicht man am einfachsten im sogenannten Mikroexsikkator (Fig. 13). Er besteht aus einer 240 mm langen, 10 mm im äußeren Durchmesser messenden Röhre, deren Wandung in ihrer Längsmitte vor der Flamme so stark zusammengestaucht wurde, daß nur eine haarfeine Kapillare als Lumen übrigbleibt. In die eine Hälfte derselben füllt man auf eine mehrfache Lage fest gepreßter Watte gekörntes Chlorkalzium in etwa 50 mm Höhe, und hält dieses mit einer neuerlichen Lage gepreßter Watte fest. Die offene Mündung dieser Röhrenhälfte verschließt man mit einem passenden Kautschukschlauch, durch den eine haarfeine Thermometerkapillare hindurchgesteckt ist. An dieser befindet sich überdies noch eine olivenförmige Auftreibung, die mit festgestopfter Watte ausgefüllt wird. Die leer gebliebene Hälfte besagter Röhre dient zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu trocknenden Substanz. Ihr offenes Ende wird ebenfalls mit einem Kautschukschlauchstück dicht verschlossen, durch den das eine Ende eines kleinen mit Chlorkalzium gefüllten Rohres gesteckt ist. Sein anderes Ende dient zum Anschluß an die Pumpe. Evakuiert man nun, so sinkt der Druck in dem Raume, in dem sich die zu trocknende Substanz im Schiffchen befindet, auf jenes Minimum, welches die verwendete Wasserstrahlpumpe

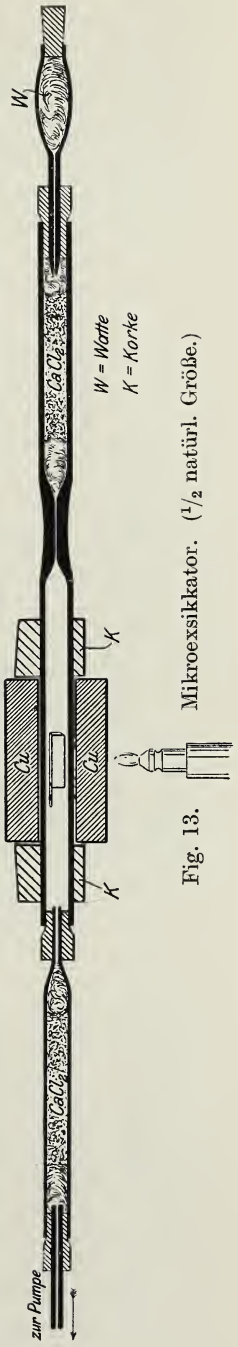


Fig. 13. Mikroexsikkator. (1/2 natürl. Größe.)

überhaupt zu erzielen vermag, vorausgesetzt, daß die früher genannten Kapillaren fein genug sind. Sie sollen ja nur eine minimale, aber beständige Bewegung im Trocknungsraume durch Eintritt kleinster Mengen getrockneter Luft gestatten. Das Erhitzen der Substanz im Mikroexsikkator erfolgt durch Einlegen desselben in den Kupferblock (Regenerierungsblock), der auch zum Trocknen der Halogenröhrchen Verwendung findet und dort des näheren

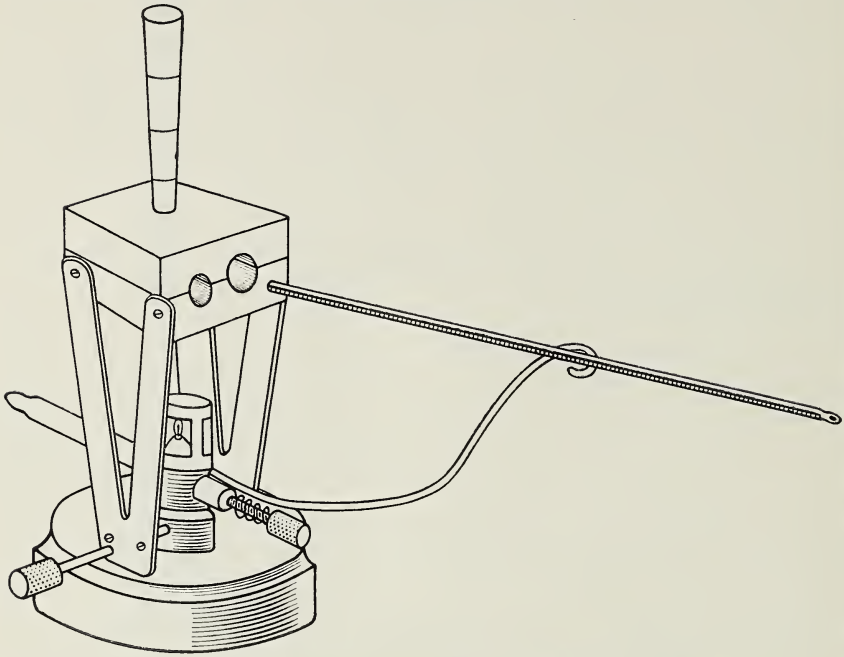


Fig. 14. Sog. Regenerierungsblock. ($^1/_2$ natürl. Größe.)

beschrieben ist (Fig. 14). Um daselbst ein Rollen um die Längsachse und damit ein Umfallen des Schiffchens zu verhindern, sind über der Röhrenhälfte mit der zu trocknenden Substanz zwei streng passende Korke angebracht, die durch festes Anpressen an den Kupferblock eine Drehung unmöglich machen. Überdies sind an beide Korke Flächen angefeilt, die es ermöglichen, den Mikroexsikkator samt Schiffchen und Substanz auf die Tischplatte zu legen, ohne daß er rollt.

Nach Abstellen der Pumpe wartet man einige Minuten, um den Druckausgleich erfolgen zu lassen, bringt den noch warmen

Mikroexsikkator zur Wage, entfernt das Chlorkalziumrohr mit dem Kautschukschlauch aus der Mündung, zieht das Platinschiffchen mit einem Platinhaken etwas vor, um es mit der Platinspitzenpinzette fassen zu können, und überträgt es rasch in das schon bereit stehende offene Wägegläschen, um es darin sofort zu verschließen. Nach Ablauf einer entsprechenden Wartezeit von etwa 5 Minuten kann die endgültige Wägung erfolgen.

B. Flüssigkeiten.

Für die Verbrennung von Flüssigkeiten bereitet man sich durch Ausziehen von alten Reagensgläsern Kapillaren, deren innerer Durchmesser etwa 1 mm beträgt. Die weitere Bearbeitung derselben erfolgt über einer kleinen, fast leuchtenden Bunsenflamme. Während man eine solche Kapillare an ihren beiden Enden in den Händen hält, schmilzt man entsprechend der beistehenden Zeichnung (Fig. 15) die Glasmasse in der Mitte zu einem Tropfen zusammen (*a*), zieht diesen zu einem massiven Stab von etwa 25 mm aus (*b*), den man in der Mitte durchschmilzt (*c*). Dadurch zerfällt das Ganze in zwei gleiche Hälften, deren jede aus einer einseitig offenen, mit einem massiven Handgriff versehenen Kapillare besteht. Das Ende des Handgriffes schmilzt man zu einem runden Kügelchen zusammen. In die Kapillare bringt man ein Kriställchen chlorsaures Kali bis an das geschlossene Ende derselben und fixiert es

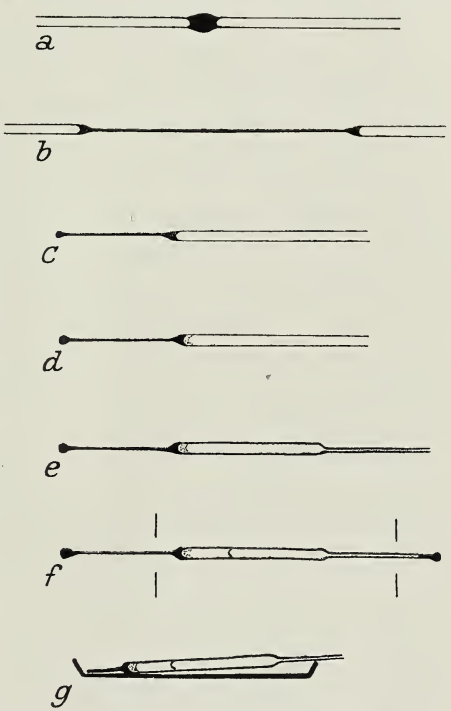


Fig. 15. Anfertigung der Kapillare zum Abwägen der Flüssigkeiten. (Natürl. Größe.)
a) Bildung eines Glastropfens in der Mitte, *b*) Ausziehen desselben, *c*) Eine Hälfte des in der Mitte durchgeschmolzenen Stückes, *d*) Nachdem ein Kristall $KClO_3$ am Boden angeschmolzen und *e*) sein offenes Ende zu einer Kapillare ausgezogen worden ist (I. Wägung), *f*) Nach dem Einfüllen der Flüssigkeit und dem Zuschmelzen, *g*) Die Kapillare nach Abschneiden des Griffes und Abbrechen der Spitze auf dem Platinblech liegend, im Momente der Einführung in das Verbrennungsrohr.

daselbst durch vorsichtiges Anschmelzen (*d*). Etwa 6 mm vom geschlossenen Ende entfernt erweicht man das Glas der Kapillare und zieht es außerhalb der Flamme rasch zu einer haarfeinen, etwa 10—15 mm langen Kapillare aus, deren Ende man durch Abbrechen offen hält (*e*). Von dem wirklichen Vorhandensein eines Lumens hat man sich durch Beobachtung mit der Lupe zu überzeugen, bevor man an die erste Wägung schreitet. Nachdem diese mit einer Genauigkeit von 3 Dezimalen erfolgt ist, treibt man durch vorsichtiges Erwärmen des leeren Teiles der Kapillare, wobei das chlorsaure Kali nicht schmelzen darf, Luft aus und senkt die Spitze derselben in die Flüssigkeit, welche nun beim allmählichen Abkühlen aufsteigt. Die eingetretene Flüssigkeitsmenge befördert man, indem man die Kapillare zwischen Daumen und Zeigefinger, Spitze aufwärts, Griff abwärts, festhält und mit der Hand kurze Schläge auf das Knie führt, auf den Grund zum chlorsauren Kali. Dabei bleiben aber einige restliche Flüssigkeitsanteile in der Kapillare selbst, sowie an den Wänden ihres Luftraumes haften. Diese müssen durch wiederholtes rasches Durchziehen der leeren Teile der Kapillare durch die Flamme sorgfältig entfernt werden, weil sonst beim Öffnen Verluste unvermeidlich sind. Die feine Spitze schmilzt man zu einem kleinen Knöpfchen zu und bringt das Ganze zur Wägung (*f*). Die Differenz beider Wägungen gibt das Gewicht der eingeschmolzenen Flüssigkeit auf 3 Dezimalen genau an.

In der geschilderten Weise können Flüssigkeiten nicht nur für die Kohlenstoffbestimmung, sondern auch für die Stickstoff-, Halogen- und Schwefelbestimmungen abgewogen werden. Bei den Halogenbestimmungen hat man statt des chlorsauren Kaliums Ammoniumnitrat zu verwenden. Bei allen Bestimmungen, mit Ausnahme der des Stickstoffes, geht man bei der Einführung der Substanz in das Verbrennungsrohr so vor, daß man in die Öffnung desselben ein längeres, schmales, frisch ausgeglühtes Platinblech einführt und darauf die Kapillare, nachdem man ihr den Griff abgeschnitten und im letzten Moment die äußerste Spitze mit dem Daumennagel abgeknipst hat, darauflegt (*g*) und bis an die entsprechende Stelle verschiebt.

Für die Stickstoffbestimmung kommt die geöffnete Kapillare in ein oxydiertes Kupferdrahtnetzröllchen zu liegen, wie später des genaueren beschrieben werden soll.

Die Ausführung der Analyse.

Sie hat behufs Zeitersparnis am besten damit zu beginnen, daß man nach Entfernung des Kautschukpfropfes die Mündung des Verbrennungsrohres mit auf einem Zündholz aufgewickelter Watte reinigt und hierauf wieder verschließt, worauf man mit dem Ausglühen des Rohres bei klein gestellten Flammen des Langbrenners im Luftstrom beginnt. Die Hohlgranate heizt man mit dem beweglichen Brenner vor, bis das Cymol ins Sieden kommt. Hierauf öffnet man den Schieber und die Türen der Wage, reinigt die etwa am Tag zuvor schon gefüllten Absorptionsapparate mit dem feuchten und den beiden Rehlederläppchen und legt sie zum Auskühlen auf das Gestell neben die Wage.

Nun erst schreitet man an die Wägung der Substanz, indem man zuerst das leere und hierauf das entsprechend gefüllte Schiffchen wägt. Bei hygroskopischen Körpern, die am Tage vorher einem länger währenden Trocknungsverfahren ausgesetzt werden mußten, wägt man die im Schiffchen befindliche Substanz nochmals unter Berücksichtigung einer etwaigen Nullpunktsverschiebung im Wägegläschen und bestimmt dadurch den erfolgten Gewichtszuwachs, um ihn später beim Wasserwert der Analyse in Abzug zu bringen.

Nun benützt man die Zeit bis zum völligen Auskühlen der Absorptionsapparate dazu, die Flammen des Langbrenners soweit zu vergrößern, um das Rohr in schwache Rotglut zu versetzen, glüht mit dem beweglichen Brenner seinen leeren Teil in einer Entfernung von 70 mm vom Kautschukpfropfen beginnend aus, schaltet an Stelle des Luftstromes den Sauerstoffstrom ein und ermittelt mit der Uhr in der Hand die Blasenfrequenz desselben in 10 Sekunden. Wenn nötig, ändert man die Stellung des Druckreglers, um die erforderliche Stromgeschwindigkeit (3—4 ccm in der Minute) zu erzielen, muß aber hernach wieder die Blasenfrequenz in 10 Sekunden ermitteln.

Bei der Wägung der Absorptionsapparate hat man darauf zu achten, daß insbesondere das Natronkalkrohr vor der endgültigen Wägung etwa 2 Minuten in der verschlossenen Wage gehangen hat. Die gewogenen Absorptionsapparate werden an der Wage selbst mit dem dazu bestimmten imprägnierten Schlauchstück aneinandergefügt und außerdem über das noch freie Ansatzstück

des Chlorkalziumrohres das für die Verbindung mit dem Schnabel bestimmte Schlauchstück zur Hälfte darüber geschoben, worauf man sich mit diesem und der im Exsikkator auf dem Kupferblock ruhenden Substanz an die Stelle begibt, wo die Verbrennung stattfinden soll.

Dort fügt man zuerst das Chlorkalziumrohr an den Schnabel des Verbrennungsrohres, überzeugt sich nochmals, daß alle Anschlüsse so ausgeführt wurden, daß sich die Glasteile unmittelbar berühren, und verbindet das Natronkalkrohr mit der Mariotteschen Flasche durch Anschließen des am Ende ihres Kautschukschlauches befindlichen, mit Chlorkalzium gefüllten Röhrchens.

Nun entfernt man den Kautschukpfropfen aus dem Verbrennungsrohre, schiebt, um freie Hand zu haben, das lange Stativ mit dem daran hängenden U-Rohr samt Blasenzähler nach rückwärts, hebt mit der einen Hand den Kupferblock zur offenen Mündung des Verbrennungsrohres, bis er es von unten her mit dem Rande berührt, während die andere Hand das Schiffchen mit der Pinzette ergreift und in die offene Mündung hineinschiebt. Mit einem reinen Glasstab schiebt man es hierauf so weit vor, daß zwischen der letzten Rohrfüllung und dem Schiffchen ein leerer Zwischenraum von etwa 10—15 mm übrigbleibt. Die Verschließung der Rohrmündung erfolgt am einfachsten dadurch, daß man den Kautschukpfropf von der verjüngten Kapillare, die in dessen Bohrung steckt, abzieht, ihn in die Mündung des Rohres drückt und erst nach Zurechtschieben des hohen Statives mit dem Blasenzähler die verjüngte Kapillare in die Kautschukbohrung einschiebt.

Jetzt kann man auch eine Prüfung des ganzen Systems auf gröbere Undichtigkeiten vornehmen, indem man den Dreiwegehahn unter 45 Grad schräg stellt und den Hebel der Mariotteschen Flasche etwas senkt. Nach wenigen Augenblicken kann man beurteilen, ob noch immer Gasblasen in das Innere derselben aufsteigen. Am ratsamsten ist es in solchen, allerdings selten vorkommenden Fällen, die gewogene Substanz, um wenigstens sie noch zu retten, aus dem Rohre zu entfernen, die undichte Stelle zu ermitteln und die Undichtigkeit zu beheben. Es ist aber zu bemerken, daß ein annähernd gleichbleibender Stand des Flüssigkeitsfadens in der Kapillare im Sinne des Mikroanalytikers noch kein Beweis für einwandfrei dichten Verschluß der Schlauchverbindungen ist.

Nun überzeugt man sich, ob der Druckregler für den Sauerstoff wohlgefüllt ist und den richtigen, zuvor schon ermittelten Stand hat, stellt den Dreiwegehahn entsprechend und senkt den Hebel der Mariotteschen Flasche unter Kontrolle der Blasenfrequenz nur so weit, bis die Anzahl der Blasen in 10 Sekunden mit der früher ermittelten übereinstimmt.

Nachdem man noch den Kupferbügel über die zwei verjüngten Stellen des Ansatzröhrchens am Chlorkalziumrohr gelegt, um bleibend die Kondensation größerer Wassermengen an dieser Stelle zu verhüten, und nachdem man über das Natronkalkrohr der ganzen Länge seiner Füllung nach eine doppelte Schicht mit kaltem Wasser getränkten Flanells gehängt hat, schreitet man an die Verbrennung der Substanz: Das kurze, über dem Verbrennungsrohr verschiebbare Drahtnetzröllchen stellt man so, daß sein vorderer Rand eben an den Griff des Schiffchens heranreicht und erhitzt es mit dem darunter gestellten beweglichen Brenner, dessen volle Flamme eben entleuchtet eingestellt ist. Die eingetretene Erhitzung des Rohres verrät sich sofort in einer Verringerung der Blasenfrequenz am Blasenzähler; nach einiger Zeit geht diese wieder auf das ursprüngliche Maß zurück.

In der Regel werden nach einigen Minuten die Erscheinungen des Schmelzens oder der Sublimation oder der Verkohlung an den der Heizstelle benachbarten Substanzteilchen wahrzunehmen sein. Erst wenn diese Erscheinungen völlig abgeklungen sind, schreite man mit der Erhitzung vor, indem man das Röllchen um einige Millimeter über das Schiffchen hinüberzieht; man hüte sich davor, schnell vorzugehen, denn wenn plötzlich große Mengen von Dämpfen in Freiheit gesetzt werden würden, was sich sofort in einer völligen Sistierung des Gasstromes im Blasenzähler verraten müßte, käme es zu einem Zurückschlagen der Dämpfe bis zum Kautschukpfropf, was unbedingt schwere Verluste zur Folge hätte.

Jedes Vorrücken mit Brenner und Röllchen hat eine gewisse Verminderung der Blasenfrequenz zur Folge; man hat daher in der erreichten Stellung mindestens so lange zu verharren, bis wieder die ursprüngliche, ungeschmälerte Blasenfrequenz eingetreten ist. Daraus folgt aber weiter, daß man außer auf das Verhalten der zu verbrennenden Substanz seine Aufmerksamkeit stets auch auf den Blasenzähler gerichtet haben muß.

Körper, welche die Eigentümlichkeit haben, eine sehr schwer verbrennliche stickstoffhaltige Kohle abzuscheiden, und daher bei der Makroanalyse erkleckliche Schwierigkeiten bereiten, sind bei der mikroanalytischen Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung sehr leicht restlos zu verbrennen, indem man den Kunstgriff anwendet, nach längerem Glühen den beweglichen Brenner vollkommen zu entfernen und das Schiffchen auskühlen zu lassen. Bringt man nun die Stelle neuerlich zum Glühen, so verbrennen die zurückgebliebenen Kohlenteilchen anstandslos meist unter den Erscheinungen eines glühenden Sprühregens.

Hat man schließlich unter Beachtung dieser Vorsichtsmaßregeln alles Brennbare oxydiert und ist man mit dem beweglichen Brenner bis zum Langbrenner herangekommen, so stellt man den zuvor schon mit Luft gefüllten zweiten Druckregler für die Luftzufuhr um etwa 10—20 mm tiefer als jenen für die Sauerstoffzufuhr ein und läßt nun durch Umstellen des Dreiwegehahnes Luft in das Verbrennungsrohr eintreten. Das von nun ab aus der Mariotteschen Flasche abtropfende Wasser wird in einem Meßzylinder aufgefangen. Hierauf glüht man den leeren Teil des Rohres, in einer Entfernung von etwa 70 mm vom hinteren Kautschukpfropfen beginnend, mit dem beweglichen Brenner nochmals rasch durch. Sind 100 ccm Wasser abgeflossen, so ist man dessen sicher, daß alles Kohlendioxyd und auch aller Wasserdampf in die Absorptionsapparate übergeführt ist. Nur bei sehr wasserstoffreichen Körpern (über 10% H) empfiehlt es sich, wenigstens das Chlorkalziumrohr 5 Minuten länger mit dem Verbrennungsrohr in Verbindung zu belassen. Die Zeit, welche vom Anfange der Verbrennung bis zu diesem Zeitpunkt verflossen ist, beträgt im Mittel 20—25 Minuten.

Verfügt man über verläßlich gute Kautschukschlauchverbindungen, so kann man es wagen, ohne Mariottesche Flasche die Analyse auszuführen. Dabei hat man das auf Seite 49 Gesagte sowie die Stromgeschwindigkeitsregeln ebenso zu beachten wie sonst. In der Regel genügt es, am Schlusse einen Luftstrom von 4—5 ccm pro Minute durch 10 Minuten hindurch zu leiten; nur bei Körpern mit einem Gehalt von etwa 10% Wasserstoff oder darüber sind dazu mindestens 15 Minuten erforderlich.

Vor der Abnahme der Absorptionsapparate stellt man den Hebel der Mariotteschen Flasche hoch, nimmt die Kautschuk-

verbindung derselben vom letzten Ansatzröhrchen des Natronkalkrohres ab, entfernt den heißen Kupferbügel vom Ansatzröhrchen des Chlorkalziumrohres, den Flanellappen vom Natronkalkrohr und zieht, das Verbrennungsrohr mit der einen Hand festhaltend, die Kautschukverbindung des Chlorkalziumrohres vom Schnabel ab. Die durch die mittlere Kautschukverbindung starr miteinander verbundenen Absorptionsapparate bringt man zur Wage, wo sie in der schon besprochenen Weise gereinigt, trocken abgewischt und zum Auskühlen hingelegt werden.

Diese Zeit benutzt man dazu, das Schiffchen aus dem Verbrennungsrohr mit einem an einem Glasstab angeschmolzenen, hakenförmig umgebogenen Platindraht herauszuziehen, um es entweder zum Zwecke einer etwa notwendig werdenden Aschen- oder Rückstandsbestimmung zurückzuwägen, oder um es sofort wieder in verdünnter Salpetersäure auszukochen und nach dem Ausglühen zu wägen, um eine zweite Substanzmenge für die nächstfolgende Analyse herzurichten: denn die nach den abgelaufenen 15 Minuten endgültig gewogenen Absorptionsapparate sind schon für die nächste Analyse ebenso wie das Rohr bereit. In dieser Weise gelingt es, mit einer Apparatur eine Analyse an die andere anschließend, mit einer mittleren Zeitbeanspruchung von etwa 40—45 Minuten auszuführen.

Salze der Alkalien und Erdalkalien werden, nachdem sie im Schiffchen abgewogen worden sind, mit einer Federmesserspitze voll Kaliumpyrochromat bedeckt. Das Präparat soll dreimal umkristallisiert und durch rasches Abkühlen in ein feines Kristallmehl verwandelt sein. Man verwahre es stets im Exsikkator über Schwefelsäure, nachdem man es fast bis zum Schmelzen erwärmt und nötigenfalls zerrieben hat. Die Erhitzung des Schiffchens hat in solchen Fällen mit besonderer Vorsicht zu erfolgen, um zu vermeiden, daß das geschmolzene Kaliumpyrochromat verspritzt und das Rohr beschmutzt.

Hat man öfter mit der Verbrennung solcher Salze zu tun, so empfiehlt es sich sogar, ein altes, schon fast ausgedientes Verbrennungsrohr für diese Zwecke zu verwenden. Das Schiffchen reinigt man nach solchen Analysen am besten durch Erhitzen mit Kaliumsulfat und konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale.

Die Verbrennung von Gold-, Platin- und Silbersalzen

gestaltet sich besonders einfach insofern, als durch Zurückwägung des Schiffchens nach erfolgter Verbrennung der Gehalt der Substanz an dem betreffenden Metall unmittelbar und mühelos zu den Ergebnissen der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung hinzukommt. Auch Kupferbestimmungen können in dieser Weise, wenn die Verbrennung sehr vorsichtig gemacht wird und es niemals zu einer Abscheidung metallischen Kupfers infolge Sauerstoffmangels kommt, ausgeführt werden, denn das Kupfer bleibt dann ausschließlich als Kupferoxyd im Schiffchen zurück und läßt sich daraus durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure restlos entfernen. Ist es jedoch in einem Momente der Verbrennung zur Bildung von metallischem Kupfer gekommen, dann besteht die Gefahr der Bildung einer Legierung mit dem Platin des Schiffchens, und neben dem zu niedrigen Kupferwert hat man es dann auch mit einer bleibenden Schädigung des angewendeten Schiffchens zu tun. Viel gefahrloser und daher sicher läßt sich das Eisen in Eisensalzen bestimmen, wobei es schließlich als Ferrioxyd zur Wägung kommt.

Die Ausführung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung unter Benutzung des Quecksilbergasometers.

Der Vollständigkeit halber und weil vielleicht die Sache ein gewisses historisches Interesse beansprucht, und um auch dem Wunsche meines lieben Kollegen J. Herzig in Wien zu entsprechen, möchte ich darauf hinweisen, daß ich bei meinen ersten gelungenen Versuchen, den Kohlenstoff und Wasserstoff in kleinen Mengen organischer Substanzen zu bestimmen, infolge zu geringer Länge der Rohrfüllung genötigt war, die bei der Verbrennung aus dem Kaliapparat austretenden Gase, welche damals noch etwas Unverbranntes enthalten haben, in einem Quecksilbergasometer zu sammeln, um sie nochmals durch das glühende Verbrennungsrohr durchzuschicken. Dieser Vorgang ist bei genauerer Betrachtung nicht vollkommen gleichwertig den Vorgängen bei der Verbrennung derselben Substanz mit reichlicherer Rohrfüllung; denn die in dem Quecksilbergasometer aufgesammelten Verbrennungsgase sind, nachdem sie das erstemal den Kaliapparat passiert, völlig frei von Kohlendioxyd, und es wäre denkbar, daß die Beseitigung dieses Reaktionsproduktes in ganz

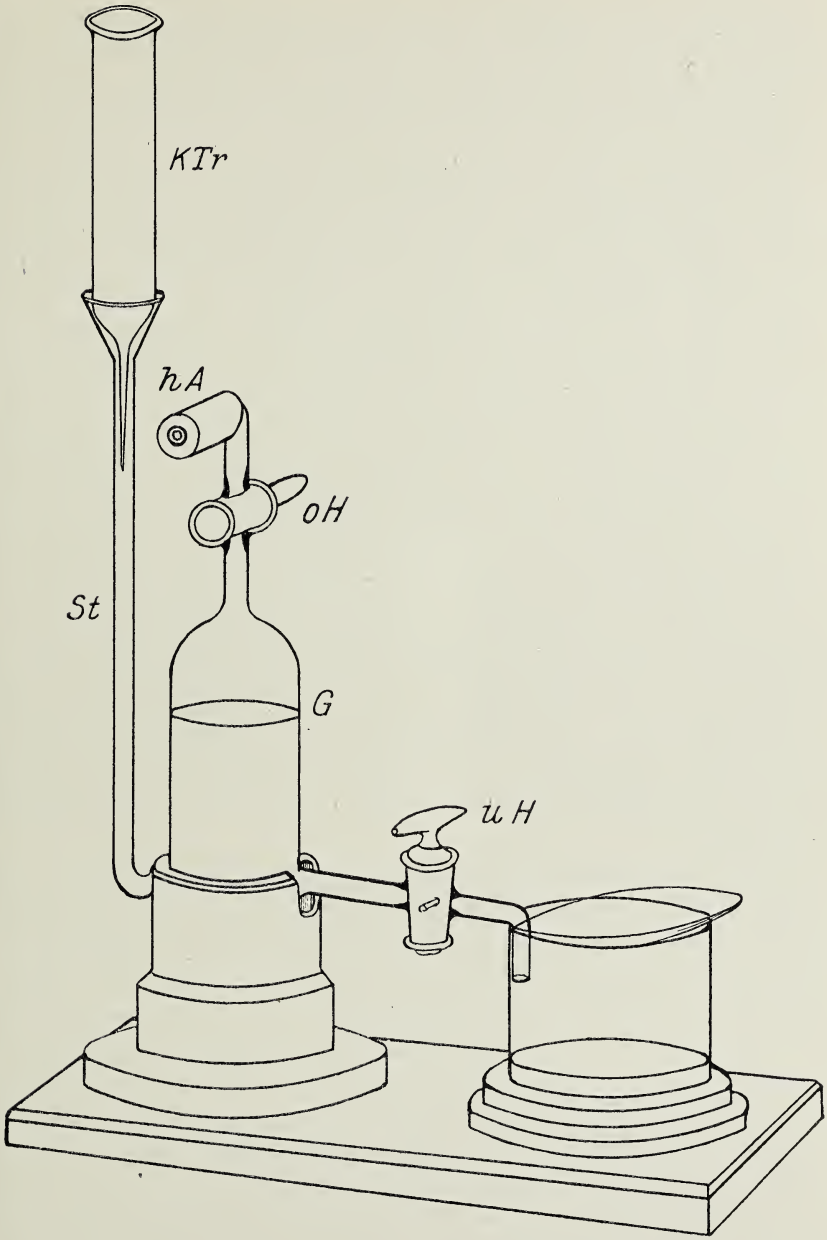


Fig. 16. Quecksilbergasometer. ($^1/_2$ natürl. Größe.)
G Gasometer, *oH* oberer, *uH* unterer Hahn, *St* Steigrohr, *hA* horizontales Ansatzröhrchen, *KTr* Kapillartrichter.

besonderen Ausnahmsfällen für die völlige Oxydation schwer verbrennlicher Gase günstiger ist als etwa eine Vergrößerung der Rohrfüllung allein. Aus diesem Grunde soll auch hier des Quecksilbergasometers (Fig. 16) und seiner Handhabung in Kürze gedacht werden.

Er besteht aus einem zylindrischen Glaskörper *G* von etwa 100—120 ccm Inhalt, dessen oben verjüngtes Ende einen Glashahn *oH* und über diesem ein rechtwinkelig abgebogenes horizontales Ansatzröhrchen *hA* von am besten 3,5 mm Durchmesser trägt. Am rund abgeschmolzenen Boden dieses zylindrischen Hohlkörpers sind einerseits ein Glashahn *uH* zum Abtropfenlassen des Quecksilbers angesetzt und diesem gegenüber eine 7 mm weite, nach aufwärts gerichtete Röhre *St* von 200 mm Länge, die oben trichterförmig erweitert ist. Dieses Glasgebilde ruht derart in seinem Holzunterteil, daß sich das obere horizontal gestellte Ansatzröhrchen in die Höhe des Schnabels des Verbrennungsrohres, also 215 mm über der Tischplatte befindet und daß das aus dem Hahn ablaufende Quecksilber in einer darunter befindlichen Glasschale mit Schnabel leicht aufgesammelt werden kann. Ein weiterer Zubehörteil ist ein Kapillartrichter *KTr*: eine dickwandige Glasröhre von etwa 100 mm Länge und 20 mm Durchmesser, die unten so fein ausgezogen ist, daß die Füllung des Gasometers mit Quecksilber durch den auf das trichterförmig erweiterte Steigrohr aufgesetzten Kapillartrichter mindestens die Zeit von 20 Minuten erfordert.

Die Verwendung dieses Quecksilbergasometers läßt sich nach dem über die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bisher Gesagten mit wenig Worten schildern: Nach Einführen der Substanz in das Verbrennungsrohr, und nachdem die beiden Absorptionsapparate an dasselbe angesteckt worden sind, verbindet man den mit Quecksilber vollgefüllten Gasometer mit den Absorptionsapparaten, indem man das auf dem horizontalen Ansatzröhrchen des Gasometers befindliche Schlauchverbindungsstück zur Hälfte über das Ansatzröhrchen des Natronkalkrohres schiebt. Bei geöffnetem oberen Hahn des Gasometers läßt man nun aus dem unteren Quecksilber tropfenweise ablaufen, jedoch so, daß nie mehr als 2 Tropfen in der Sekunde fallen. Das Steigrohr des Gasometers gestattet es, den im Innern desselben und der Absorptionsapparate herrschenden Druck jederzeit zu kontrollieren. Er

darf nach dem schon früher ausführlich Besprochenen nie größer sein als der Atmosphärendruck, d. h. die Quecksilberkuppe im Steigrohr darf nie höher stehen als das Niveau im Gasometer selbst. Sie soll auch während der Verbrennung niemals tiefer als 5 mm sinken (dies entspricht ungefähr der Niveaudifferenz [60 mm Wasser], welche bei der Mariotteschen Flasche in der Regel in Anwendung kommt). In gewohnter Weise erfolgt die Verbrennung der Substanz. Zur Zeit der größten Kohlendioxydabsorption beginnt der Druck im Gasometer rapid zu sinken, und man ist genötigt, um einen übermäßig verminderten Innendruck zu vermeiden, den Auslaufhahn des Gasometers auf so lange zu schließen, bis das Niveau im Steigrohr sich wieder zu erheben beginnt, worauf man das Quecksilber wieder in einer Menge von 2 Tropfen in der Sekunde austreten läßt. Ist unterdessen die Substanz völlig verbrannt und der leere Teil des Verbrennungsrohres nochmals mit dem beweglichen Brenner durchgeglüht worden, so schließt man zuerst beide Hähne des Gasometers und zieht das U-Rohr mit dem Blasenzähler samt dem darauf befindlichen Schlauchstück von der im Kautschukpfropf des Verbrennungsrohres steckenden Thermometerkapillare ab. Hierauf löst man die Verbindung zwischen dem Ansatzröhrchen des Gasometers und des Natronkalkrohres durch Zurückschrauben des Schlauchverbindungsstückes auf das Ansatzrohr des Gasometers. Die über Quecksilber abgesperrten Gase, die bisher schon die Absorptionsapparate einmal passiert haben, schickt man ein zweites Mal durch das glühende Verbrennungsrohr, nachdem man den Gasometer auf die andere Seite desselben übertragen und ihn genau so wie früher mit dem Ansatzrohr des Natronkalkrohres hier durch Darüberziehen des Schlauchverbindungsstückes mit der konisch verjüngten Thermometerkapillare verbunden hat.

Durch Aufsetzen des Kapillartrichters, Öffnen des oberen Hahnes und Eingießen des abgetropften Quecksilbers in den Kapillartrichter werden die aufgesammelten Verbrennungsgase mit gleichmäßiger Geschwindigkeit in das glühende Verbrennungsrohr hineingetrieben. Wenn der Gasometer bis zum oberen Hahn mit Quecksilber vollgelaufen ist, stellt man wieder die ursprüngliche Anordnung her, d. h. man verbindet das U-Rohr mit dem Blasenzähler mit der konischen Kapillare einerseits und

den Gasometer mit dem Natronkalkrohr anderseits, worauf man nach Einschaltung von Luft an Stelle des früher benutzten Sauerstoffes den Quecksilbergasometer mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Sekunde völlig auslaufen läßt. Hernach können die Absorptionsapparate abgenommen und zur Wägung gebracht werden.

IV. Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffes in kleinen Mengen organischer Substanzen (Mikro-Dumas).

In meiner schon wiederholt angeführten Abhandlung über die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen habe ich auch eine Stickstoffbestimmung ausführlich beschrieben, bei welcher ein Gasvolumen erhalten wird, dessen zehnten Teil wir stets abziehen mußten, um jenes Gasvolumen zu finden, welches den richtigen Stickstoffwert ergab. Die Ursache dieses Zuviel im abgelesenen Stickstoffvolumen bezog ich anfänglich allein auf die raumbeschränkende Wirkung der der Rohrwandung des Mikroazotometers anhaftenden 50proz. Kalilauge. Später ausgeführte direkte Bestimmungen haben nun ergeben, daß die raumbeschränkende Wirkung der 50proz. Kalilauge in Röhren gleicher Dimension, wie die Meßröhre des neuen Präzisionsmikroazotometers nur rund 2% (1,70%) des abgelesenen Volumens ausmacht.

Die Bestimmung dieses Wertes erfolgte in der Weise, daß solche an einem Ende verschlossene Röhren einmal aus einer Bürette, wie ich sie für die Ausführung des Mikro-Kjeldahl verwende, bis zu ihrer Mündung mit ebenem Niveau mit Wasser vollgefüllt wurden, das andere Mal nach dem Trocknen zuerst mit 50proz. Kalilauge, und nach Auslaufen dieser neuerlich aus derselben Bürette mit Wasser vollgefüllt wurden. Die Differenz beider Wasserwerte ergab im Mittel einen Wert von 1,70% des Rauminhaltes der Röhre.

Es entfallen daher bei der früher beschriebenen Stickstoffbestimmungsmethode 8 Prozent des entbundenen Gases auf andere Einflüsse, die ich unter den damaligen Umständen als „unvermeidlich“ ansehen mußte. Eine Anzahl von Erfahrungen haben allmählich diese Einflüsse, ihre stete Proportionalität mit der Stickstoffmenge und der Substanzmenge erkennen lassen

und schließlich die Mittel an die Hand gegeben, sie vollständig auszuschalten und dadurch eine Methode zu schaffen, die völlig frei ist von einer empirischen Korrektur, wie ich sie früher anwenden mußte. Ich möchte aus diesem Grunde, den früher beschriebenen Mikro-Dumas als „empirische Schnellmethode" bezeichnen und ihr die neu ausgearbeitete Form als „exakten Mikro-Dumas" gegenüberstellen, wobei ich jedoch ausdrücklich bemerken möchte, daß die empirische Schnellmethode in der Hand von Geübten vollkommen exakte Resultate geliefert hat.

Bei dieser Schnellmethode lieferten stickstofffreie Körper sowie auch Zuckerkohle im Betrage von wenigen Milligrammen ein Gasvolumen, welches nicht in den Bereich der Mikroazotometerteilung hineinreichte. Wurde jedoch diese Substanzmenge vergrößert und insbesondere die Verbrennung sehr rasch vorgenommen, so konnten beträchtliche Mengen eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases gewonnen werden, das verdünnter Blutlösung die Eigenschaften und Reaktionen einer Kohlenoxyd-Hämoglobinlösung erteilte. Damit war die Vermutung gegeben, daß bei der Schnellmethode dem Stickstoff auch Kohlenoxydgas beigemengt ist. Um dies zu erweisen, wurden stickstoffhaltige Körper genau nach den ermittelten Vorschriften der Schnellmethode verbrannt, die entbundenen Gase jedoch nicht, wie bei der Analyse, ins Mikroazotometer aufsteigen gelassen, sondern in verdünnte Blutlösung eingeleitet. Auch diese zeigte danach die Reaktionen des Kohlenoxyd-Hämoglobins, als deren brauchbarste stets die mit Schwefelwasserstoffwasser in Anwendung gezogen wurde. Da ich früher genötigt war, vom abgelesenen Gasvolumen 10% abzuziehen, um das wahre Stickstoffvolumen zu bekommen, und da weiter durch unmittelbare Messung der Einfluß der raumbeschränkenden Wirkung der adhärierenden Kalilauge auf rund 2% bestimmt worden ist, ergibt sich also, daß die bisher unaufgeklärten und unvermeidlich scheinenden 8% des Gasvolumens auf Kohlenoxydgas und vielleicht auch noch auf ein anderes beigemengtes Gas entfallen. Es war nämlich nicht auszuschließen, daß neben Kohlenoxydgas möglicherweise noch Sauerstoff mitbeteiligt ist.

Weiter bin ich darauf aufmerksam geworden, daß außer der zu kurzen Berührungsdauer der brennbaren Gase und Dämpfe mit der glühenden Rohrfüllung die reduzierte Kupferspirale an

der Vergrößerung des erhaltenen Gasvolumens manchmal ursächlich beteiligt ist, wie sich aus folgendem Versuche ergibt:

Man führt in eine kleine Verbrennungsröhre eine reduzierte Kupferspirale ein, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat, erhitzt zur Vorsicht während des Durchleitens die Kupferspirale, um alle am Kupfer absorbierten Gase zu entfernen, und läßt dieselbe auch im Kohlensäurestrom wieder erkalten. Fügt man nun das Mikroazotometer an das Verbrennungsrohr, so wird man sehen, wie die aufsteigenden Kohlensäureblasen bis auf einen kaum mehr sichtbaren Gasrest verschwinden. Sobald man jedoch den Brenner wieder unter die Kupferspirale bringt, werden die aufsteigenden Blasen größer und man kann in dieser Weise bei entsprechend längerer Versuchsdauer immerhin meßbare Gasmengen auffangen. Es handelt sich bei dieser Erscheinung offenbar um eine dauernde Störung des Gleichgewichtes, welches zwischen Kohlendioxyd einerseits, Kohlenoxydgas und Sauerstoff anderseits durch die glühende Kupferspirale hervorgerufen wird. Nicht alle Kupferspiralen wirken in diesem Sinne gleich stark; es hat den Anschein, daß diese Erscheinung hauptsächlich durch gewisse mehr oder weniger reichlich vorhandene Verunreinigungen des Kupfers, vielleicht durch Zink, verursacht wird.

Diese Störung des Gleichgewichtes zwischen Kohlendioxyd einerseits, Kohlenoxydgas und Sauerstoff anderseits bleibt unverändert bestehen, ob das Rohr mit metallischem Kupfer allein beschickt ist oder ob sich eine noch so große Quantität Kupferoxyd hinter der endständigen Kupferspirale, der Eintrittsstelle des Kohlendioxydstromes näher gelegen, befindet. Ganz anders fällt aber der Versuch aus, wenn man vor die metallische Kupfermasse eine größere Menge Kupferoxyd so vorlegt, daß der der Austrittsstelle des Kohlendioxydstromes aus der Röhre benachbarte Anteil noch über die Heizflammen hinausreicht; dabei kommt es an dieser Stelle zu einem für die völlige Oxydation des entstandenen Kohlenoxydgases günstigen Temperaturgefälle: dann steigen im Präzisionsmikroazotometer, gleichgültig ob das Rohr erhitzt wird oder nicht, nur winzige Blasen auf, die auch bei halbstündiger Versuchsdauer kein meßbares Gasvolumen ergeben. Nimmt man nun an, daß der Durchmesser der aufsteigenden Gasblasen etwa 0,2 mm betrage — bei tadellos behandeltem Kipp-

schen Apparat wird man mit Leichtigkeit noch weit kleinere Blasen erhalten —, so berechnet sich für eine solche Blase ein Volumen von rund 0,004 cmm, d. h. 250 solcher Blasen ergeben erst ein Volumen von 1 cmm = 0,001 ccm, und wenn wir alle Sekunden eine solche Blase aufsteigen ließen, so ergäbe dies in einer vollen Stunde erst ein Volumen von 0,014 ccm.

Aufmerksamen Beobachtern der früheren Zeit waren diese Erscheinungen nicht vollkommen entgangen und manche empfahlen schon, vor die reduzierte Kupferspirale bei der Ausführung der Dumasschen Bestimmung noch eine oxydierte Kupferdrahtnetzrolle zu bringen. Sie berichten, daß diese bei jeder Bestimmung mehr oder weniger reduziert wurde und daß die gefundenen Werte weit schärfer ausfallen, weil die Beendigung der Analyse ohne jeden Willkürakt erkannt werden konnte, d. h. die Blasen wurden am Schlusse ebenso klein wie zu Beginn des Versuches.

Diese Erfahrungen waren der Anlaß, die endständige Kupferspirale endgültig zu verlassen und das reduzierte Kupfer ins Innere des Rohres zu verlegen, um so mehr als dies noch eine andere Überlegung dringend forderte. Es steht heute sicher, daß es bei der Verbrennung organischer Substanzen nach den Grundsätzen von Dumas auch zur Bildung von Stickoxydulgas kommen kann. Für das analytische Ergebnis wäre dies an und für sich belanglos, weil das Stickoxydulgas dasselbe Volumen einnimmt wie der an seinem Aufbau beteiligte Stickstoff. Nun unterliegt das Stickoxydulgas bei sehr hohen Temperaturen der Dissoziation in Stickstoff und Sauerstoff und das Ergebnis wäre ein doppelt so großes Gasvolumen als jenes, welches dem ursprünglichen Stickoxydul oder dem darin enthaltenen Stickstoff entspricht (denn zu letzterem addiert sich, den Überlegungen von Avogadro entsprechend, ein gleich großes Sauerstoffvolumen). Es ist klar, daß diese Dissoziation im heißesten Teile des Verbrennungsrohres am stärksten sein wird, und daß bei dieser Temperatur metallisches Kupfer am wirksamsten den entstandenen Sauerstoff absorbieren wird. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liegt einerseits darin, daß ich mich in zahllosen, anfänglich unabsichtlichen, später, nach gewonnener Einsicht, absichtlich unternommenen Versuchen davon überzeugen konnte, daß bei Anwendung zu geringer sowie zu wenig hoch erhitzter Mengen von metallischem Kupfer, also bei zu kurzer Berührungsdauer der durchströmenden

Gase mit diesem, bei der Ausführung der Stickstoffbestimmung für verschiedene Substanzen, namentlich für Azobenzol, fälschlich bis zu 1% über der Theorie liegende Stickstoffwerte erhalten werden, während sich bei Anwendung entsprechend großer Kupfermengen an der heißesten Stelle des Verbrennungsrohres sofort die korrekten Stickstoffwerte nach Subtraktion von 2 Volumprozenten ergeben. Einen noch schlagenderen Beweis dafür, daß es am richtigsten ist, eine verhältnismäßig große Masse von metallischem Kupfer an die heißeste Stelle der Verbrennungsröhre mitten zwischen zwei längere Schichten von Kupferoxyd zu verlegen, erhalten wir bei der Stickstoffbestimmung in schwer verbrennlichen Körpern, die, um auch die abgeschiedene Stickstoffkohle völlig zu zerstören, mit einer beträchtlichen Menge von Kaliumchlorat gemischt verbrannt werden und trotz der großen Mengen von elementarem Sauerstoff, die dabei entbunden werden, korrekte Stickstoffwerte liefern, weil die stark glühende, große Masse von metallischem Kupfer für den Sauerstoff eine unüberschreitbare Grenze bildet.

An dieser Stelle soll aber auch gleichzeitig hervorgehoben werden, daß dieselben Erscheinungen, wie die eben geschilderten, auch dann zustande kommen, wenn ein mit Kupferoxyd allein gefülltes Rohr abwechselnd stark erhitzt und abgekühlt wird. In diesem Falle wird man immer nach dem Erhitzen etwas größere Gasblasen im Azotometer aufsteigen sehen, während sie nach erfolgter Abkühlung klein werden und bis auf einen kaum sichtbaren Gasrest in der Kalilauge verschwinden. Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß beim Erhitzen doch immerhin eine eben merkliche Dissoziation des Kohlendioxydes in Kohlenoxydgas und Sauerstoff stattfindet und bei der herrschenden Gasgeschwindigkeit (Blasenfolge) die Wiedervereinigung ausbleibt, weil die Abkühlung zu rasch erfolgt.

Ähnliche Erfahrungen haben übrigens sorgfältige Beobachter früherer Zeit auch schon lange mit dem von Dumas ursprünglich angegebenen Verfahren gemacht. Es ist bekannt, daß durch übermäßig starkes Glühen der Röhren nach der alten Methode von Dumas sogar im blinden Versuch in entsprechend langen Zeiten und bei größerer Geschwindigkeit des Kohlendioxydstromes eigentlich jede beliebige Gasmenge erhalten werden kann.

Diese letzteren Erfahrungen führten zu der Vorschrift, den mit Kupferoxyd gefüllten Teil der Verbrennungsröhre einige Zentimeter über die Flammenreihe hinausragen zu lassen, um dadurch den darüberstreichenden Gasen ein allmähliches Temperaturgefälle und damit die Möglichkeit der Oxydation von etwa vorhandenem Kohlenoxydgas zu Kohlendioxydgas zu geben.

Aus allen den angeführten Beobachtungen ergaben sich die beim Füllen und Erhitzen der Röhren zu beobachtenden Grundsätze, die es ermöglichten, den in einer organischen Substanz enthaltenen Stickstoff ohne fremde Gasbeimengungen zu entbinden und diese Entbindung ohne jeden empirisch ermittelten Willkürakt zu beendigen. Es ist höchst bemerkenswert, daß sich eine Reihe von Fehler bedingenden Einflüssen erst bei der Ausarbeitung der mikroanalytischen Methoden kategorisch geltend gemacht haben, die bei der Makroanalyse nur von wenigen beachtet worden waren. Auch in der Makroanalyse wurden nachher diese Grundsätze mit bestem Erfolge versuchsweise in Anwendung gebracht.

Außer der Füllung des Rohres spielt eine wichtige Rolle das Tempo, in welchem die Blasen in das Azotometer aufsteigen. Wird die Entwicklung des Stickstoffes so vorgenommen, daß alle zwei Sekunden eine Blase zum Aufstieg kommt, so erhält man korrekte Stickstoffwerte, d. h. das schließlich erhaltene Gasvolumen stellt nach Abzug von 2% seines Wertes, welche lediglich durch die raumbeschränkende Wirkung der der inneren Rohrwand anhaftenden 50 proz. Kalilauge bedingt sind, das Volumen des durch die Verbrennung der organischen Substanz entwickelten Stickstoffes dar. Steigt aber die Frequenz des Blasenaufstieges über das genannte Maß, d. h. kommen viel mehr als eine Blase alle zwei Sekunden zum Aufstieg, so erhält man auch bei richtiger Rohrfüllung etwas zu hohe Stickstoffwerte, d. h. wir erhalten auch nach Abzug von 2 Volumprozenten des abgelesenen Volumens ein Gasvolumen, das nicht nur den in der verbrannten Substanz enthalten gewesenen Stickstoff darstellt, sondern auch noch ein anderes Gas beigemengt enthält; offenbar Kohlenoxydgas, welches bei der Raschheit des Gasstromes, also infolge zu kurzer Berührungsdauer der Gase mit der glühenden Rohrfüllung, zur Oxydation nicht genügend Zeit gefunden hat. Dieser Fehler wäre, wie nach dem früher Gesagten begreiflich, noch größer, wenn das metallische Kupfer als endständige Spirale zur Anwendung gekommen wäre.

Danach sind wir in der Lage, uns eine Erklärung für die Proportionalität der seinerzeit empirisch festgestellten Korrektur von 10 Volumprozenten bei der alten Schnellmethode zu bilden: die fremden Gasbeimengungen, die dort erhalten werden, hängen erstens von den Bildungsbedingungen ab, welche durch die endständige Kupferspirale besonders günstig sind, und zweitens von der Dauer der innigen Berührung der Verbrennungsprodukte mit der glühenden Rohrfüllung überhaupt. Diese Dauer hängt aber außer von der Länge und dem Querschnitte des Rohres insbesondere von der Geschwindigkeit der Gasentwicklung ab. Diese ist wieder lediglich durch die absolute Stickstoffmenge bedingt, welche in der zu verbrennenden Substanz in das Rohr eingeführt worden ist, denn die Geschwindigkeit der Gasentbindung wurde dort nach der Frequenz der aufsteigenden Blasen, welche schon von Kohlendioxyd befreit sind, beurteilt. Daraus erklärt sich die eingangs erwähnte, seinerzeit empirisch festgestellte Korrektur von 10 Volumprozenten bei der alten Schnellmethode und die strenge Proportionalität dieser Korrektur für die Stickstoffmengen bei allen untersuchten Körpern und die verschiedensten Mengen derselben bei Einhaltung der damaligen Versuchsbedingungen.

Im voranstehenden wurde schon einmal betont, daß bei der alten Dumasschen Methode sogar im blinden Versuch durch starkes Glühen und entsprechende Steigerung der Blasenfolge, also „des Tempos", in entsprechend langen Zeiten jede beliebige Gasmenge erhalten werden kann. Die Erklärung, warum trotz prinzipiell ungünstiger Rohrfüllung bei der alten Dumasschen Stickstoffbestimmung doch ohne besondere Aufmerksamkeit im allgemeinen befriedigende Stickstoffwerte erhalten wurden, während erst meine geschilderten mikroanalytischen Versuche die prinzipielle Wichtigkeit einer richtigen Rohrfüllung einerseits und der erforderlichen Berührungsdauer der durchströmenden Gase mit dem Rohrinhalte anderseits zutage gefördert haben, scheint mir einzig und allein im Unterschiede des Fassungsraumes des alten Verbrennungsrohres und des mikroanalytischen Verbrennungsrohres gelegen zu sein: Bei der alten Verbrennungsröhre ist eine längere Berührungsdauer der gasförmigen Verbrennungsprodukte mit dem Rohrinhalte ohne weiteres gewährleistet. Dazu kommt aber noch in Betracht, daß nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie die Moleküle eines Gases mit niedrigerem Molekular-

gewicht eine ungleich raschere Diffusionsgeschwindigkeit besitzen als die Moleküle eines Gases mit höherem Molekulargewicht. Es wird also in unserem Falle das Kohlenoxydgas mit dem Stickstoff zugleich dem Kohlendioxydgas unter allen Umständen vorauseilen können und, wenn die Stromgeschwindigkeit über eine obere Grenze hinausgeht, wird es unvermeidlich sein, daß unverbranntes Kohlenoxydgas entweicht. Es ist nun klar, daß sich diese Erscheinung in dem kurzen mikroanalytischen Verbrennungsrohr von geringem Fassungsraum viel stärker geltend machen muß als in dem langen geräumigen Rohr, wie es bei der Makroanalyse Verwendung findet.

Auf diesen Wegen ist es bis zum Schluß des Jahres 1912 gelungen, alle Umstände, welche das aus einer organischen Substanz durch Verbrennung isolierbare Stickstoffvolumen fehlerhaft zu beeinflussen imstande sind, zu erkennen und zu vermeiden. Durch Anwendung einer die Entstehung fremder Gasbeimengungen sicher vermeidenden Rohrfüllung sowie durch strenge Beachtung der Notwendigkeit einer gewissen minimalen Berührungsdauer der zu verbrennenden Dämpfe organischer Substanzen mit der glühenden Rohrfüllung wurde eine Methode geschaffen, die außerhalb des Bereiches etwa sich kompensierender Fehler einzig und allein den elementaren Stickstoff aus organischen Substanzen entbindet und zur Messung bringt. Als Beleg dafür dürfte hier vielleicht der Umstand angeführt werden, daß sich seit dem früher genannten Zeitpunkt von mir eine große Reihe von Fachgenossen dieses Verfahren angeeignet und bei den verschiedensten Körperklassen als einwandfrei und befriedigend befunden haben. Als Beweis seiner allgemeinen Anwendbarkeit möge auch der Umstand dienen, daß sich seit Schluß des Jahres 1912 bis zum heutigen Tage trotz tausendfältiger Anwendung bei uns weder der Wunsch, geschweige denn auch nur das geringste Bedürfnis nach einer Abänderung dieses Verfahrens geltend gemacht hat.

Für die Beschreibung dieses Verfahrens will ich, der Richtung des Kohlendioxydstromes folgend, die einzelnen Erfordernisse besprechen. Demgemäß soll die Entwicklung reinen luftfreien Kohlendioxydes, die Zuleitung dieses zum Verbrennungsrohr und nach letzterem die Aufsammlung und Messung des gewonnenen

Stickstoffvolumens im Präzisions-Mikroazotometer besprochen werden. Darauf folgt zum Schlusse die Beschreibung der Ausführung einer Analyse.

Der Kippsche Apparat zur Entwicklung des Kohlendioxydes.

Da das bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung benötigte Kohlendioxyd besonders rein, d. h. ein Gas sein muß, welches bis auf einen kaum sichtbaren Rest (Mikroblasen) durch 50proz. Kalilauge absorbiert wird, ist dem Kippschen Apparate sowohl bei der Füllung als auch später bei seiner Benutzung besondere Aufmerksamkeit zu schenken. (Fig. 17).

Um schon im Anfange der Inbetriebsetzung die Luftbestandteile möglichst rasch aus dem Apparate entfernen zu können, bringt man an das innere Ende des Glashahnes, der mittels Kautschukpfropfens in die Tubulatur der mittleren Kugel befestigt wird, ein hakenförmig gebogenes Glasrohr *h* mit einem kurzen Schlauchstück an, so daß die Gase beim Ausströmen vom höchsten Punkt der mittleren Kugel zuerst entfernt werden. Die mittlere Kugel des Apparates füllt man ganz voll mit mittelgroßen Stücken von weißem Marmor, die zuvor sorgfältig mit etwas Salzsäure angeätzt und unter der Wasserleitung gewaschen worden sind. Als Trennung gegenüber der unteren Kugel des Apparates sind Glasscherben, kurz geschnittene Glasstäbe und ähnliches gegenüber einer Leder- oder Kautschukscheibe zu bevorzugen. Reine rauchende Salzsäure mit dem gleichen Volumen Leitungswasser verdünnt, wird zur Füllung des Apparates von der oberen Kugel aus so weit eingefüllt, daß außer der unteren Kugel noch etwa die Hälfte oder ein Drittel der oberen Kugel davon erfüllt wird. Öffnet man nun den Hahn *H*, so entweicht Luft aus der mittleren Kugel und die Entwicklung von Kohlendioxyd kommt durch das Nachrücken der Säure in Gang. Das Gas, welches nun von dem Apparate zu erhalten ist, entspricht noch bei weitem nicht den hohen Anforderungen, die bei der Stickstoffbestimmung gemacht werden müssen; denn die Salzsäure enthält noch eine große Menge von Luftbestandteilen gelöst, welche sich dem entwickelten Kohlendioxyd beimengen. Daher läßt man 2 oder 3 haselnußgroße Marmorstücke von der oberen

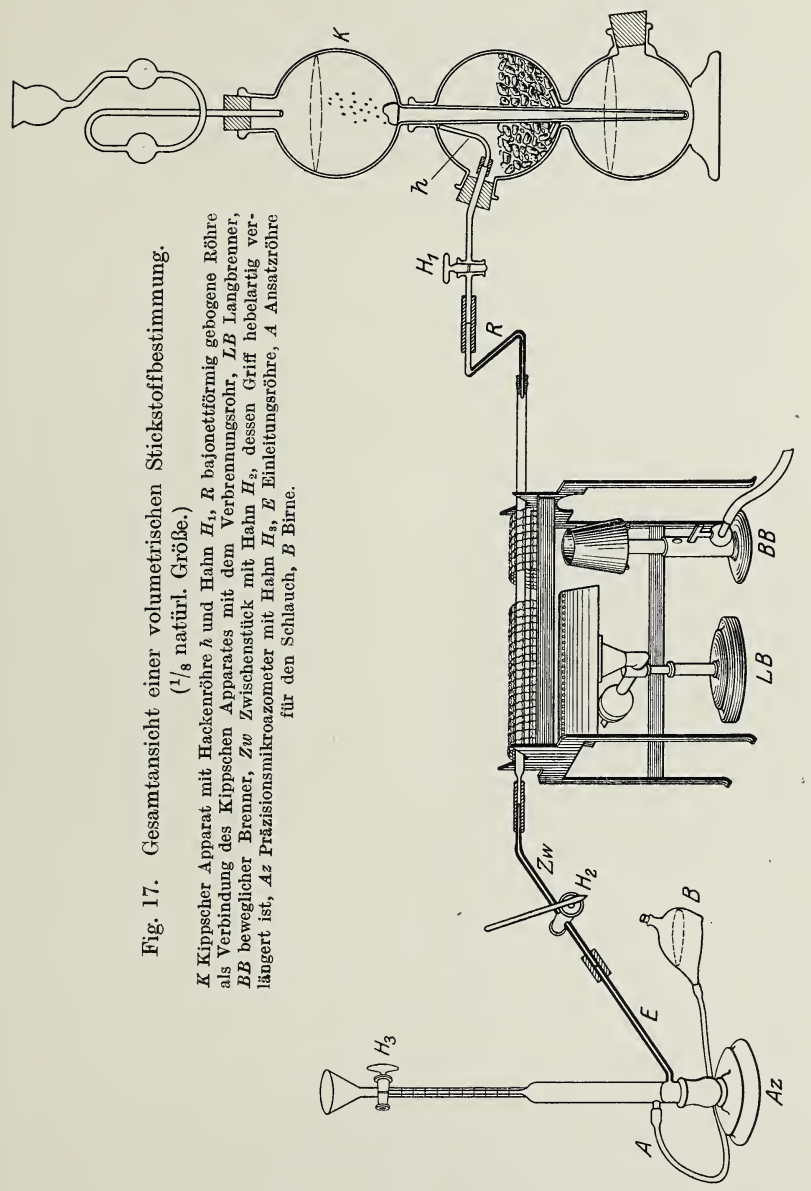


Fig. 17. Gesamtansicht einer volumetrischen Stickstoffbestimmung. ($^1/_8$ natürl. Größe.)

K Kippscher Apparat mit Hackenröhre *h* und Hahn H_1, *R* bajonettförmig gebogene Röhre als Verbindung des Kippschen Apparates mit dem Verbrennungsrohr, *LB* Langbrenner, *BB* beweglicher Brenner, *Zw* Zwischenstück mit Hahn H_2, dessen Griff hebelartig verlängert ist, *Az* Präzisionsmikroazotometer mit Hahn H_3, *E* Einleitungsröhre, *A* Ansatzröhre für den Schlauch, *B* Birne.

Kugel aus hineinfallen, die in dem Schafte steckenbleiben und reichlich Kohlendioxyd entwickeln. Durch dieses werden die in der Salzsäure gelösten Anteile der Luft namentlich dann vollständig entfernt, wenn man durch wiederholtes Öffnen und Schließen des Hahnes immer neue Mengen derselben in die obere Kugel steigen läßt. Vollkommen neu hergerichtete Kippsche Apparate, welche in der geschilderten Weise behandelt worden sind, geben in der Regel ein Gas, welches noch nicht den höchsten Anforderungen entspricht; es ist daher am besten, sie 2 oder 3 Tage unbenutzt stehen zu lassen, um nach dieser Zeit durch neuerliches Hineinwerfen eines haselnußgroßen Marmorstückes von der oberen Öffnung aus die Entlüftung zu wiederholen. Neue Apparate enthalten offenbar große Mengen von Luftbestandteilen sowohl an ihren inneren Glasoberflächen wie insbesondere in der Substanz der verwendeten Kautschukpfropfen adsorbiert, die erst nach tagelanger Umspülung mit einer Kohlendioxydatmosphäre abgegeben werden; bei Apparaten, welche schon in Benutzung gestanden haben und nach völliger Reinigung sofort wieder gefüllt und in Betrieb gesetzt werden, ist diese Wartezeit von mehreren Tagen nicht erforderlich. Erst nach Ablauf dieser Zeit wird man finden, daß das Kohlendioxyd fast vollständig von der Kalilauge absorbiert wird, d. h. die eintretenden Blasen verschwinden bis auf einen kaum noch sichtbaren Rest. Wenn man den Durchmesser dieser Mikroblasen schätzungsweise auf ein zehntel Millimeter veranschlagt, so ergibt eine einfache Rechnung, daß erst 2000 solcher Blasen das Volumen 0,001 ccm ausmachen. Unter der Voraussetzung eines Durchmessers von 0,2 mm ergeben erst 250 Blasen das Volumen von 0,001 ccm. Ist die Säure des Apparates nach längerem Gebrauch schwach geworden, so empfiehlt es sich, den Apparat derart zu entleeren, daß keine Luft in die mittlere Kugel eintritt. Dies geschieht entweder durch Aushebern der oberen Kugel des Apparates, nachdem man die Säure hat hochsteigen lassen, oder durch Ablassen der Säure aus einem Glashahn, der in der Tubulatur der unteren Kugel steckt. Die abgelassene Säure ersetzt man durch Zugießen der gleichen Menge konzentrierter reiner Salzsäure, zu deren Verdünnung der zurückgebliebene Rest der unwirksam gewordenen dient. Ihr hoher Gehalt an Chlorkalzium bietet den großen Vorteil, daß der Absorptionskoeffizient dieses Gemisches für die Bestandteile der Luft

gegenüber dem einer mit reinem Wasser verdünnten Säure wesentlich herabgesetzt ist.

Die Zuleitung des Kohlendioxyds zum Verbrennungsrohr erfolgt durch ein gläsernes Verbindungsstück, welches aus einer Thermometerröhre *R* besteht, an deren einem Ende eine Glasröhre von der gleichen Dimension angesetzt ist, wie die der Röhre am Hahn des Kippschen Apparates, und an dessen anderes Ende wegen der leichteren Handlichkeit und geringeren Zerbrechlichkeit des Ganzen mittels eines gut sitzenden Kautschukschlauches eine sich verjüngende Thermometerkapillare angesteckt wird. Letztere besorgt den Anschluß an das Verbrennungsrohr, indem sie in die Bohrung des darin steckenden Kautschukpropfens hineingeschoben wird. Die Thermometerröhre selbst ist je nach dem verfügbaren Platz entweder bajonettförmig gebogen, so daß der Kippsche Apparat nicht nur vom Experimentator und vom Tischrande weiter nach rückwärts, sondern auch weiter seitlich zu stehen kommt; oder die Thermometerröhre wird zweimal rechtwinkelig nach derselben Seite hin gebogen, so daß der Kippsche Apparat unmittelbar hinter dem Verbrennungsgestell Platz findet, d. h. die ganze Aufstellung erfordert dann noch weniger an Tischlänge wie die früher genannte. Der erweiterte Glasansatz der Thermometerröhre wird mit einem gut passenden, innen mit Glyzerin befeuchteten Kautschukschlauch an den horizontal verlaufenden Glashahn des Kippschen Apparates so angefügt, daß sich Glas an Glas in unmittelbarer Berührung befindet und mit mehreren Lagen eines starken Papierstreifens umwickelt und festgebunden, um Knickungen des Schlauchstückes zu vermeiden. Das andere Ende der Thermometerröhre, an welches die konisch verjüngte Kapillare angesteckt ist, stattet man, um nachträgliche Verbiegungen des Verbrennungsrohres zu vermeiden, mit einer an ein umgekehrtes V erinnernden Stütze aus Draht aus, die ihr eine bleibende Höhelage von 21 cm über der Tischplatte sichert.

Die Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres für die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung.

In ein mit Schnabel versehenes Verbrennungsrohr von 400 mm Länge, wie es schon bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ausführlich beschrieben worden ist, schiebt man mit dem Glas-

stab von der weiten Öffnung aus ein ausgeglühtes Asbestbäuschchen bis zum Schnabel vor und drückt es dort mäßig zusammen. Darauf bringt man Kupferoxyd in Drahtform, dessen längere Stücke durch leichtes Zerdrücken in der Reibschale zerbrochen worden sind, in einer Länge von 130 mm und darauf, um diese „bleibende Füllung" in ihrer Lage zu erhalten, wieder einen mäßig gestopften Asbestpfropf. Nun schiebt man die kürzere (40 mm) Drahtnetzrolle über die so gefüllte Röhre, legt sie auf ein Verbrennungsgestell, reduziert, beim letzterwähnten Asbestpfropf anfangend und mit dem Brenner langsam fortschreitend, eine Strecke von etwa 40 mm mit Hilfe eines durch die weite Öffnung des Verbrennungsrohres eintretenden, zuvor mit saurer Permanganatlösung gewaschenen Wasserstoffstromes und läßt darin erkalten. Es empfiehlt sich nun, das Rohr mit seiner „bleibenden Füllung" vor seiner ersten Verwendung in seiner ganzen Ausdehnung einmal im reinen Kohlendioxydstrom auszuglühen und darin erkalten zu lassen. Man läßt es auch bei Nichtgebrauch stets im Verbrennungsgestell liegend und in Verbindung mit dem Kippschen Apparat und mit dem Verbindungsstück zum Azotometer verschlossen unter CO_2-Druck stehen. Bei Beachtung dieser Vorsicht wird man es erst nach einigen Hunderten von Analysen wieder notwendig haben, die reduzierte Strecke frisch zu reduzieren. Die gefüllte Verbrennungsröhre stets unter CO_2-Druck stehen zu lassen, hat den weiteren Vorteil, daß die Luftverdrängung bei der Analyse rascher und vollständiger erfolgt, und ist der Grund, warum ich der Entwicklung des Kohlendioxyds im Kippschen Apparat gegenüber jener aus Bikarbonat durch Erhitzen unbedingt den Vorzug gebe, abgesehen davon, daß flüchtige Körper beim Darüberleiten von warmer Kohlensäure sehr merkliche Verluste erleiden.

Auf die „bleibende Füllung" folgt die bei jeder Bestimmung neu anzufertigende Füllung, indem man aus dem Vorratsgefäß drahtförmiges Kupferoxyd durch schöpfende Bewegungen mit dem offenen Ende des Verbrennungsrohres in dieses in einer Länge von etwa 90—100 mm einfüllt. Das sorgfältig ausgeglühte drahtförmige Kupferoxyd bewahrt man sich am besten in einem dickwandigen, 30 mm im Durchmesser messenden Reagenzglas auf, das mit einem tadellosen Kork verschlossen wird. In einem zweiten solchen Gefäß hält man sich ausgeglühtes feinpulvriges, besser noch schuppiges

Kupferoxyd bereit. Von diesem bringt man auf die soeben hergestellte Füllung mit grobem Kupferoxyd eine kleine Menge in der Länge von einigen Millimetern, nur um zu verhindern, daß Teilchen der später einzuführenden Substanz in die grobe Füllung hineinfallen und dort einer vorzeitigen Verbrennung anheimfallen. Die Überführung der abgewogenen Substanz, die sich mit Kupferoxyd bedeckt und innig gemischt im wohlverkorkten „Mischröhrchen" befindet, erfolgt mit Hilfe eines Einfülltrichters (Fig. 18). Diesen bereitet man sich durch Ausziehen eines gewöhnlichen Reagenzglases in seiner Mitte bis auf einen Durchmesser von 5 mm in einer Länge von etwa 60 mm. Durch den auf das Verbrennungsrohr aufgesetzten Fülltrichter läßt man die in dem Mischröhrchen mit feinem Kupferoxyd sorgfältig durchgeschüttelte Substanz in das Verbrennungsrohr hineingleiten, nachdem man dessen Kork unter langsamem Drehen und fortwährendem Klopfen daraus entfernt hat. Dadurch vermeidet man das Haftenbleiben von Substanzteilchen am Kork. Um auch die letzten Reste der Substanz aus dem Mischröhrchen zu entfernen, schöpfe man mit dessen offenem Ende aus dem Vorratsgefäß etwa die Hälfte der früher angewendeten Menge feinen Kupferoxyds, verschließe es neuerlich mit dem Kork und schüttle heftig, so daß alles etwa noch Anhaftende in innige Mischung gebracht wird. Nach Überführung des Mischröhrcheninhaltes in das Verbrennungsrohr ist dieser Vorgang nochmals zu wiederholen. Nach dem geschilderten Vorgang befindet sich nun im Verbrennungsrohr eine Füllung mit feinem Kupferoxyd in der Länge von insgesamt etwa 40 mm. Nach Entfernung des Fülltrichters bringt man darauf noch eine Schicht von etwa 40—50 mm groben Kupferoxyds. Nachdem die Verbrennungsröhre schnabelwärts mit einer passenden Drahtnetzrolle von etwa 150 mm Länge und an dem Ende ihrer offenen Mündung mit einer solchen von etwa 40 mm ausgestattet worden ist, legt man sie in das Verbrennungsgestell, verbindet ihr offenes Ende mittels eines durchbohrten Kautschukpfropfens mit den Zuleitungsröhren des Kippschen Apparates und ihr Schnabelende mit dem Zwischenstück des Präzisions-Mikroazotometers durch Darüberziehen eines dickwandigen, tadellosen Gummischlauchstückes.

Fig. 18. Einfülltrichter. ($^1/_2$ natürl. Größe.)

Das Präzisions-Mikroazotometer.

Da das Mikroazotometer in der ursprünglichen Ausführung, wie sie in der öfters genannten ersten Publikation beschrieben ist, mancherlei Mängel und hie und da sogar Fehler gezeigt hat, wandte ich mich an die Firma Wagner & Munz in München, die mir eine sehr sorgfältige Ausführung vermittelte. Als wesentlicher Fortschritt gegenüber der früheren Ausführung ist die Einrichtung der Meßröhre unter dem Hahn H_3 des Azotometers zu bezeichnen. Ihre Dimension ist so gewählt, daß der Raum eines Kubikzentimeters zwischen 95 und 105 mm Länge beansprucht. Ein Drittel des Umfanges ihrer Wand trägt einen eingeschmolzenen Mattglasstreifen, über dem als Hintergrund die Ablesungen an der Teilung außerordentlich scharf vorgenommen werden können. Der Nullpunkt der Teilung liegt am Hahn. Sie beginnt mit etwa 0,03—0,05 ccm und setzt sich nach unten bis etwa 1,2 ccm fort. Einige Azotometer sind auch bis 1,5 ccm geteilt worden. Natürlich besitzen diese eine längere Meßröhre und sind infolgedessen weniger handlich. Der Raum zwischen zwei Teilstrichen beträgt ein hundertstel Kubikzentimeter, und man kann, namentlich mit Benutzung einer Ableselupe von Köhler-Leipzig, den zehnten Teil davon, also ein tausendstel Kubikzentimeter = 1 cmm, mit Leichtigkeit abschätzen. Die einzelnen Teilstriche sind auf der Meßröhre derart angebracht, daß sie drei Viertel des Röhrenumfanges umfassen. Diese Einrichtung ermöglicht es, die Ablesung stets ohne parallaktischen Fehler vorzunehmen; denn man muß bei der Ablesung Auge und Lupe so halten, daß die Teilstriche im Bereiche der abgelesenen Strecke mit ihren hinteren Enden zur Deckung kommen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Anfertigung der Teilung. Dabei werden bekannte Quecksilbervolumina, und zwar 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,8, 1,1, 1,2 ccm bei umgekehrtem Azotometer und geschlossenem Hahn in die Meßröhre eingefüllt und die höchste Kuppe des konvexen Quecksilbermeniskus markiert. Dieser Art der Herstellung der Teilung liegt die zwar theoretisch nicht einwandfreie, praktisch aber zulässige Annahme zugrunde, daß der konvexe Quecksilbermeniskus im umgekehrt stehenden Azotometer und der nach oben konkave Meniskus der die Glaswand benetzenden 50proz. Kalilauge kongruent seien. In der geschilderten Weise wird auf

mein Verlangen jedes Instrument im Eichamt an den früher erwähnten Teilstrichen geprüft, gezeichnet und mit Prüfungsschein versehen. Die Technik der Herstellung der Präzisions-Mikroazotometer hat sich bald so vervollkommnet, daß eine große Reihe von Apparaten, wie mir die Durchsicht der entsprechenden Prüfungsscheine ergeben hat, entweder ganz fehlerfrei ist oder höchstens an vereinzelten Stellen Abweichungen von 1—2 cmm zeigt.

Zu jedem Präzisions-Mikroazotometer wird (außer dem Eichschein) ein dazu passender Holzfuß sowie ein Zwischenstück *Zw* mit Hahn H_2 geliefert, welches den Anschluß an den Schnabel des Verbrennungsrohres vermittelt. Von einer Verlegung des Hahnes in das Gaseinleitungsrohr des Azotometers wurde, obwohl damit eine Kautschukverbindung vermieden worden wäre, Abstand genommen, weil der Apparat dann zu zerbrechlich ausgefallen wäre, namentlich, seitdem der Hahn H_2 zwecks leichteren Regulierens einen längeren Hebelarm als Griff erhalten hat.

Vor der Füllung reinigt man das Präzisions-Mikroazotometer durch wiederholtes Ausspülen mit Schwefelchromsäure und Wasser und läßt es umgekehrt hängend abtropfen. Dann erst verbindet man die ebenfalls gewaschene getrocknete Birne *B* mittels des Kautschukschlauchs mit dem seitlichen Ansatz des Azotometers. Es ist empfehlenswert, über den beiden Schlauchenden Ligaturen anzubringen. Von der Birne aus füllt man reines Quecksilber ein, bis dessen Niveau in die Mitte zwischen dem Einleitungsrohr *E* und dem höher gelegenen seitlichen Ansatz für den Schlauch *A* reicht. Vor dem Einfüllen der 50proz. Kalilauge wird der Hahn H_3 sorgfältig mit wenig Vaselin gleitend gemacht. Die Verwendung irgendeines anderen Schmiermittels verbietet sich aus dem Grunde, weil dann nach kurzer Zeit die 50proz. Kalilauge zu schäumen beginnt. Die Menge der letzteren bemißt man derart, daß bei Vollfüllung des Mikroazotometers gleichzeitig auch etwa ein Drittel der Birne davon erfüllt ist.

Bei Azotometern, die mit tadellos reinem Quecksilber und reiner 50proz. Kalilauge frisch gefüllt sind, kommt es im Anfange des Gebrauches vor, daß die aufsteigenden Gasblasen an der Grenze zwischen Quecksilber und Lauge hängenbleiben und erst nach mühsamem Schütteln zum weiteren Aufsteigen veranlaßt werden. Diese Erscheinung hört aber nach den ersten Bestimmungen auf,

sobald sich an der erwähnten Trennungsfläche feinster Kupferoxydstaub angesammelt hat.

Die 50 proz. Kalilauge.

Die Messung kleiner Gasvolumina fordert unbedingt, daß das Niveau der 50 proz. Kalilauge, dessen Stand im Präzisions-Mikroazotometer abgelesen wird, absolut schaumfrei ist. Da auch aus den besten Handelssorten bereitete Laugen diesen Anforderungen nicht entsprechen, war es von Wichtigkeit, ein Verfahren zu finden, nach welchem eine Lauge von den erforderlichen Eigenschaften gewonnen werden kann.

200 g Kaliumhydroxyd in Stangen (von Merck) werden in 200 ccm Wasser zur Lösung gebracht und hierauf 5 g feingepulvertes Baryumhydroxyd zugesetzt. Nach dem Umschütteln läßt man $^1/_4$ Stunde stehen, um die Hauptmenge des ausgeschiedenen Baryumkarbonates sich absetzen zu lassen, und filtriert hierauf durch einen Trichter, in dessen Schaft man ein Bäuschchen Glaswolle und darauf Gooch-Tiegel-Asbest gebracht hat, indem man die zuerst abgelaufenen Portionen so lange wieder aufgießt, bis man ein vollkommen wasserklares Filtrat erhält. Die so erhaltene Kalilauge wird in mit Gummistopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Ebensogut gelingt es, das Schäumen der Kalilauge durch Zusatz von Baryumchlorid zu beseitigen, wie ich das schon in meiner ersten Veröffentlichung mitgeteilt habe. Ich gebe gegenwärtig der Behandlung mit Baryumhydroxyd den Vorzug, weil dabei eine halogenfreie Lauge erhalten wird.

Vorbereitung der Substanz für die volumetrische Stickstoffbestimmung.

Das Abwägen der Substanz für die Stickstoffbestimmung nimmt man am besten in Wägeröhrchen (Fig. 19) vor, die man sich vor der Flamme aus Reagenzgläsern zieht. Sie haben eine Länge von 30—35 mm und verlaufen etwas konisch. Ihr offenes Ende hat einen Durchmesser von etwa 4 mm, das geschlossene einen solchen von etwa 2—3 mm. Für hygroskopische Körper bereitet man sich aus dem benachbarten Stück der gezogenen Kapillare einen in die konische Mündung des Wägegläschens passenden Stopfen, der einerseits abgeschmolzen, anderseits zu

einem dünnen Griff ausgezogen ist. Um das Röhrchen ohne wesentliches Erwärmen anfassen zu können, steckt man es am besten in eine Spirale von dünnem Aluminiumdraht, deren freies, seitlich vorragendes Ende zu einer größeren Öse als Griff umgebogen ist. Es ist gut, sich ein für allemal das Gewicht dieses Wägeröhrchens zu notieren, um dann schätzungsweise die Menge der eingefüllten Substanz an der Wage sofort beurteilen zu können. In der Regel wägt man für eine Stickstoffbestimmung etwa 2—4 mg ab. Es sei aber hier gleich betont, daß man mit noch weit kleineren Mengen vollkommen exakte Resultate zu erhalten vermag. Die geringste Menge, die von mir verwendet worden ist, war 0,8 mg Veronal, mit einem vollkommen richtigen Resultate. Man wägt das mit der Substanz gefüllte Röhrchen mit einer Genauigkeit von 3 Dezimalen, entfernt es von der Wage mit der linken Hand, die es mit zwei Fingern am Griffe faßt, um es dann mit der rechten, die mit einem reinen Gazeläppchen geschützt ist, anzufassen. Nun erfolgt das Abfüllen der Substanz aus dem Wägegläschen in das „Mischröhrchen", ein kleines Reagenzglas von etwa 70 mm Länge und 10 mm Durchmesser, das schräg mit der Mündung nach oben von der Linken gehalten wird, während die Rechte das mit dem Gazeläppchen gehaltene Wägegläschen so über die Horizontale neigt, daß dessen Mündung in die Mündung des Reagenzgläschens hineinragt. Durch sanftes Klopfen führt man dessen Inhalt in das Reagenzglas über, bringt das Wägegläschen wieder in die Vertikale und, es am Griffe fassend, mit der Linken auf die Wage, worauf die zweite Wägung wieder mit einer Genauigkeit von drei Dezimalen erfolgt. Hat das Umfüllen länger gedauert, so ist es gut, das Wägegläschen einige Minuten auf der Wage auskühlen zu lassen; denn bei der großen Wärmekapazität des Glases ist es auch trotz des schützenden Gazeläppchens oft nicht zu vermeiden, daß eine Erwärmung des Glases stattfindet. In dem Mischröhrchen befindet sich nun die Substanz in einer Gewichtsmenge, welche durch die Differenz der beiden Wägungen ermittelt ist. Hierauf wird der Körper mit fein gepulvertem Kupferoxyd bis

Fig. 19. Wägegläschen mit Glaspfropf und Aluminiumgriff. (Natürl. Größe.)

etwa zu einer Höhe von 10 mm bedeckt und dann das Röhrchen mit einem porenlosen, allseits genau schließenden Kork verschlossen und geschüttelt. Schon hier sei bemerkt, daß diese Mischröhrchen nie außer mit feinem Kupferoxyd ausgewaschen werden, daß sie also nach richtig erfolgter Verwendung sofort wieder für die nächste Bestimmung zu gebrauchen sind.

Die Ausführung der Verbrennung

der eingefüllten Substanz wird damit eingeleitet, daß man die Hahnspindel Fig. 17, H_2 aus dem Verbindungsstück zwischen Schnabel und Azotometer entfernt und den Kohlendioxydstrom einige Minuten durch das Rohr hindurchstreichen läßt. Gleichzeitig beginnt man den mit der langen Drahtnetzrolle umwickelten vorderen Teil des Verbrennungsrohres vorsichtig mit kleinen Flammen des Langbrenners zu erhitzen und steigert die Temperatur bis zur deutlichen Rotglut. Unter der Voraussetzung, daß der Kippsche Apparat tadellos vorbehandelt ist, wird man jetzt schon bei der ersten Prüfung des durchstreichenden Gases nach 2 Minuten kleinste Blasen (Mikroblasen) erhalten. Zu diesem Zwecke führt man die Hahnspindel, H_2 wieder ein und stellt sie so, daß alle Sekunden etwa 1 oder 2 Blasen durchstreichen. Durch Heben der Birne B bis über die Höhe des offenen Azotometerhahnes H_3 füllt man diese bis in den Trichter mit Lauge und schließt den Hahn. Bei gesenkter Birne steigen dann die Blasen der Reihe nach auf und zeigen auch bei der Betrachtung mit der Lupe einen Durchmesser, der $0 \cdot 2$ Teilstriche der Teilung nicht übersteigen darf.

Längeres Durchleiten von Kohlendioxyd hat gar keinen Vorteil und verbietet sich sogar bei Substanzen, welche in irgendwie nennenswerter Weise flüchtig sind, weil es sonst zur vorzeitigen Verbrennung der dampfförmig mitgerissenen Anteile kommt und die schließlich erhaltenen Stickstoffwerte zu niedrig ausfallen. Solche Beobachtungen konnten wir wiederholt bei der Stickstoffbestimmung im Nitrosodimethylanilin und in Dinitro-Trichlorbenzol machen. In diesen Präparaten wurden erst dann regelmäßig korrekte Werte erhalten, als die Entlüftung des Rohres im Kohlendioxydstrom nicht länger andauern gelassen wurde, als bis die erforderliche Kleinheit der aufsteigenden Blasen eben schon erreicht wurde.

Als ein Kennzeichen einwandfreier Mikroblasen mag außer der messenden Betrachtung unter der Lupe auch die Eigenschaft derselben verwertet werden, daß sie infolge ihres weit langsameren Aufsteigens im Vergleiche zu größeren Blasen einander im Meßbereich des Azotometers einholen und sich in kurzen Abständen voneinander zeilenweise langsam erheben, eine Eigentümlichkeit, die der Erfahrene mit unbewaffnetem Auge zu ihrer Beurteilung verwendet.

Hat man sich in dieser Weise die Überzeugung verschafft, daß die Röhre und das angewendete Gas frei von Luftbestandteilen sind, so schließt man den Hahn des Kippschen Apparates H_1 und stellt den Hahn des Zwischenstückes H_2 auf volle Öffnung. Das kleine Drahtnetzröllchen bringt man an die Stelle, wo der leergebliebene Teil des Rohres an die Füllung mit drahtförmigem Kupferoxyd angrenzt, und stellt den beweglichen Bunsenbrenner so darunter, daß der von dem kurzen Röllchen geschützte Rohranteil in den Bereich der voll aufgedrehten, eben entleuchteten Flamme hineinragt. Wegen des leichten Flackerns solcher Flammen ist dieser bewegliche Brenner stets mit Schornstein zu benutzen. Die beginnende Erhitzung gibt sich sofort in einem neuerlichen Aufsteigen von Gasblasen im Azotometer kund und erlahmt nach einiger Zeit, wenn die Stellung des Brenners nicht geändert worden ist. Diesen Zeitpunkt benutzt man, um bei hochgehobener Birne B den oberen Hahn des Azotometers H_3 nochmals zu öffnen, wobei durch die aufsteigenden Mikroblasen mitgerissene Trübungen der Kalilauge endgültig entfernt werden. Nach Schließen des Hahnes und Hinlegen der Birne B auf die Tischplatte verschiebt man den beweglichen Brenner $B\,B$ um ein kleines Stück in der Richtung gegen die Füllung mit feinem Kupferoxyd und beläßt ihn an dieser Stelle so lange, bis die Blasenentwicklung zu erlahmen beginnt. Erst dann rückt man mit Röllchen und Brenner wieder vor und achtet stets darauf, daß die in das Azotometer eintretenden Blasen niemals rascher als höchstens eine in zwei Sekunden aufsteigen. Ein Fehler gegen das Erfordernis, daß diese maximale Frequenz nicht überschritten werden darf, wird unter allen Umständen dann leicht zu vermeiden sein, wenn erstens im Bereiche der Substanzfüllung das Vorrücken mit dem Brenner niemals um mehr als um wenige Millimeter vorgenommen wird, und zweitens, wenn dieses Vorrücken immer erst dann

erfolgt, wenn die Frequenz der aufsteigenden Blasen schon weit unter das höchst zulässige Maß derselben gesunken ist. Ist in der geschilderten Weise der ganze Bereich der Substanzfüllung schon im Glühen gewesen und beginnt bei weiteren Vorrückungen mit dem beweglichen Brenner die Blasenfrequenz abzunehmen, so kann man den beweglichen Brenner um größere Streckenbeträge verschieben, bis er endlich unmittelbar neben den Langbrenner *LB* zu stehen kommt.

Jetzt schließt man den Hahn des Zwischenstückes H_2, indem man zur Sicherheit dessen Spindel sanft in denselben hineinrückt, öffnet anderseits den Hahn H_1 am Kippschen Apparat und stellt hernach den Hahn des Zwischenstückes H_2, wobei man sich mit Vorteil des langen Hebelarmes am Griffe der Spindel bedient, mit größter Vorsicht so ein, daß nur eine Blase in zwei Sekunden und niemals mehr hindurchstreichen können. Dieses Einstellen des Hahnes ist vielleicht die einzige Leistung, die bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung etwas Übung erfordert, denn sie ist so vorzunehmen, daß auch nicht während der Dauer weniger Sekunden ein Verstoß gegen die früher genannte Stromgeschwindigkeitsregel vorkommt. In einem solchen Falle ist zu befürchten, daß man etwas höhere Stickstoffwerte erhält, als die Theorie sie fordert. Die Zeit dieser Austreibungsperiode verwendet man dazu, um nochmals das ganze Rohr mit dem beweglichen Brenner durchzuglühen. Dabei ist es selbstverständlich hinreichend, dem Brenner innerhalb der durchzuglühenden Strecke von der der Eintrittsstelle des Kohlendioxydstromes näher gelegenen Füllung angefangen bis zum Langbrenner etwa vier verschiedene Stellungen zu geben.

Nach wenigen Minuten wird man merken, daß die in das Azotometer eintretenden Gasblasen plötzlich kleiner zu werden beginnen, um dann allmählich wieder jene Kleinheit zu erreichen, die wir zu Beginn des Versuches schon als „Mikroblasen" angesprochen haben. Es ist völlig gleichgültig, ob man, wenn dieser Zustand eingetreten ist, den Versuch sofort oder erst nach einigen Minuten beendigt, denn das Volumen der Mikroblasen ist, wie die Rechnung gezeigt hat, so gering, daß auch bei längerer Austreibungsdauer kein das Resultat fehlerhaft beeinflussendes Gasvolumen auf diesem Wege in das Azotometer eintritt.

Seit Beginn der Verbrennung sind etwa 20—25 Minuten ver-

flossen; um die Analyse nun zu beendigen, schließt man den Hahn H_2 des Zwischenstückes, hebt zur Vorsicht die Birne um einige Zentimeter über Tischplattenhöhe (wir nehmen sie stets in die Hand, welche den Unterteil des Azotometers festhält), um das Eindringen von Luft in das Azotometer zu verhindern, und zieht mit der andern Hand die Kautschukverbindung des Zwischenstücks vom Einleitungsrohr des Azotometers ab. Das derart abgenommene Azotometer stellt man beiseite und bringt seinen Gasinhalt dadurch annähernd unter Atmosphärendruck, daß man die Birne am besten auf die Platte eines in der Nähe befindlichen Regales stellt. Auf dieses kann man sehr bequem ein Thermometer horizontal so hinlegen, daß seine Quecksilberkugel den mit Gas gefüllten Teil der Meßröhre des Azotometers berührt.

Nach 10—15 Minuten ist der Temperaturausgleich endgültig und man schreitet zur Ablesung der Temperatur mit einer Genauigkeit von höchstens 0,5° und des Gasvolumens am Azotometer. Zu diesem Zwecke schiebt man die Lupe annähernd in die Höhe des Kalilaugemeniskus, erfaßt das Azotometer am Trichter mit der rechten Hand, während die linke die Birne mit ihrem Niveau in die Höhe des Meniskus bringt und hebt beides so weit, daß man am vertikal frei hängenden Azotometer die Ablesung mit der Lupe vornehmen kann. Manchem wird es vielleicht leichter fallen, die Ablesung so vorzunehmen, daß das Azotometer mit seinem Holzfuß auf dem Tische stehenbleibt. Bei der Ablesung ist zu beachten, daß man zum Zwecke der Vermeidung der Parallaxe erst dann abliest, wenn die Lupe jene Stellung erhalten hat, bei der sich die dem Meniskus benachbarten Teilstriche mit ihren hinteren linksseitigen Enden decken, ferner, daß der tiefste Punkt des Flüssigkeitsmeniskus in seiner Lage gegenüber den Skalenteilstrichen noch durch Schätzung von Zehnteln von Skalenintervallen festgestellt wird, d. h. die Ablesung hat mit der Genauigkeit von 0,001 ccm zu erfolgen. Endlich vermeide man es, während der Ablesung die Meßröhre anzugreifen oder gar einer Lichtquelle zu nahe zu kommen, denn die Erwärmung kann schon in verhältnismäßig kurzer Zeit zur Ausdehnung des Gases führen.

An dieser Stelle sei noch hervorgehoben, daß es manchmal nach oftmaligem Gebrauch zum Durchsickern von Kalilauge durch den geschlossenen Azotometerhahn (wegen mangelhaften

Schmierens desselben mit Vaselin) in den obersten Anteil der Meßröhre kommt. Dort wird die Lauge festgehalten und die Ablesung ergibt infolgedessen ein sogar um mehrere hundertstel Kubikzentimeter fälschlich zu hohes Resultat. Durch Hochhalten der Birne über das Niveau der Lauge im Trichter und vorsichtiges Öffnen des Hahnes gelingt es, die eingetretene Lauge ohne den geringsten Gasverlust wieder in den Trichter zu drücken.

Der Anfänger verabsäume es nicht, bei einigen Analysen, um sich von der Konstanz der Ergebnisse zu überzeugen, das einmal schon abgelesene Gasvolumen nach Ablauf von mehreren Stunden oder nach Ablauf einer Nacht wieder abzulesen und unter den geänderten Druck- und Temperaturverhältnissen die Berechnung des Stickstoffgehaltes vorzunehmen. Er wird erstaunt sein, zu sehen, daß das Resultat in allen Fällen bis auf einige hundertstel Prozent das gleiche sein wird.

Für die Berechnung des Stickstoffgehaltes müssen mit Rücksicht auf die raumbeschränkende Wirkung der 50proz. Kalilauge, wie das früher schon auseinander gesetzt wurde, 2 Volumprozente des abgelesenen Gasvolumens in Abzug gebracht werden. Man geht zu diesem Zwecke am einfachsten so vor, daß man unter das notierte abgelesene Gasvolumen den mit 2 multiplizierten Wert desselben um zwei Stellenwerte nach rechts verschoben darunter schreibt und die Differenz mit einer Genauigkeit von drei Dezimalstellen ermittelt. Dabei sind die bei abgekürztem Rechnungsverfahren geltenden Korrekturregeln zu beachten. Die so ermittelte Differenz stellt das wahre gefundene Stickstoffvolumen dar.

Ein Beispiel soll dies erläutern:

2,280 mg Nitrobenzol lieferten bei $b = 712$ mm, $t = 22°$ ein abgelesenes Stickstoffvolumen von 0,246 ccm
2% davon 492

Wahres Stickstoffvolumen . . . 0,24108 ccm N_2

Dasselbe auf drei Dezimalen abgekürzt . 0,241 ccm N_2.

Hier mag auch die von uns stets geübte Form der Mitteilung von Stickstoffbestimmungen am vorstehenden Beispiel gezeigt werden:

2,280 mg (712 mm, 22°) : 0,241 ccm N = 11,46% N gef.
= 11,41% N ber.

In seltenen Fällen begegnet man Körpern, die beim Erhitzen mit Kupferoxyd im Kohlendioxydstrom eine fast unverbrennliche stickstoffhaltige Kohle abscheiden. Nach vielfältigen Versuchen unter Anlehnung an die schon bekannten Erfahrungen bei der Makroanalyse wurde schließlich ein Verfahren gefunden, nach dem es völlig mühelos gelingt, bei der Stickstoffbestimmung in diesen Körpern korrekte Resultate zu erzielen. Es besteht darin, daß man zu der in das Mischröhrchen gebrachten, auf die dritte Dezimale genau abgewogenen organischen Substanz zwei oder drei kleine Messerspitzen feinst gepulverten Kaliumchlorates und dann wie gewöhnlich feines Kupferoxyd in der erforderlichen Menge dazu bringt und mischt. Die Füllung des Rohres und die nachfolgende Verbrennung erfolgen dann genau so wie sonst. Unter der Einwirkung des sich entwickelnden Sauerstoffes verbrennt die schwer verbrennliche Stickstoffkohle vollständig, und dabei wird auch jene Stickstoffmenge in Freiheit gesetzt und zur Messung gebracht, die sonst, also ohne Anwendung von Kaliumchlorat, einen steten Fehlbetrag im Resultat bedingt. Der Umstand, daß an der heißesten Stelle des Rohres eine große Menge metallischen Kupfers vorliegt, ist eine sichere Gewähr gegen das Hineingelangen von Sauerstoff in das Azotometer, weil das glühende Kupfer, vorausgesetzt daß die Stromgeschwindigkeitsregel streng beachtet wird, eine unüberschreitbare Grenze für den Sauerstoff bildet.

Auch die volumetrische Bestimmung des Stickstoffes in Flüssigkeiten gestaltet sich bei höchster Genauigkeit in der Mikroanalyse vielleicht sogar leichter, als in der Makroanalyse. Zu diesem Zwecke wägt man sich nach dem Verfahren, das für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Flüssigkeiten schon ausführlich dargelegt worden ist, die erforderliche Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit in einer ebenfalls mit einer winzigen Menge von Kaliumchlorat ausgestatteten und schließlich zugeschmolzenen Kapillare ab. Die Füllung des Verbrennungsrohres erfolgt genau so wie sonst bei Stickstoffbestimmungen, nur mit dem Unterschiede, daß an die Stelle, wo sich sonst die mit feinem Kupferoxyd gemischte Substanz im Rohre befindet, ein zylindrisches, frisch oxydiertes Kupferdrahtnetzröllchen von etwa 40 mm Länge und 5 mm Durchmesser als schützender Träger der Kapillare zu liegen kommt. In dieses Röllchen schiebt

man die knapp zuvor ihres Griffes und ihrer Spitze durch Abbrechen beraubte Kapillare ein und läßt beides, mit der Spitze der Kapillare voraus, in das Rohr hineingleiten. Darauf wird wie gewöhnlich noch eine Schicht von grobem Kupferoxyd rasch aufgefüllt. Die Verbrennung erfolgt wie sonst. Die Resultate sind geradezu theoretisch.

V. Die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl in kleinen Substanzmengen (Mikro-Kjeldahl).

Das Abwägen fester Substanzen (3—5 mg) für diese Bestimmung erfolgt, wie für die Ausführung des Mikro-Dumas, in Wägegläschen, aus denen sie in das Verbrennungskölbchen eingebracht und nach Zufügen von etwa 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von einer Messerspitze Kaliumsulfat und ebensoviel Kupfersulfat über kleiner Flamme erhitzt werden. In der Regel geht die Zersetzung in überraschend kurzer Zeit vonstatten. Wie bekannt, ist es auch oft geradezu notwendig, um den richtigen Wert zu bekommen, längere Erhitzungsdauer anzuwenden und insbesondere dafür zu sorgen, daß elementarer Kohlenstoff in der Schwefelsäure vorhanden ist, welcher durch Zersetzung der letzteren eine beständige Neubildung von Wasser zu veranlassen hat. Zu diesem Zwecke setzt man, nachdem der Kölbcheninhalt zum erstenmal klar geworden ist, 2—3 Tropfen Alkohol aus einer Spritzflasche zu und erhitzt dann weiter. Die mit diesem Alkohol eingebrachte Kohlenstoffmenge genügt, um die notwendige Erhitzungsdauer um 5—10 Minuten zu verlängern. Ist nun der Kolbeninhalt völlig klar geworden, so kann man ohne weiteres sofort zum Abdestillieren des gebildeten Ammoniaks schreiten.

Hat man die Zersetzung der organischen Substanz im Destillationskölbchen selbst vorgenommen, so erspart man sich das Überfüllen und Nachspülen. Aus ökonomischen Gründen empfehle ich aber, die Zersetzung in Hartglasprouvetten üblicher Dimension vorzunehmen, deren geschlossenes Ende zu einem Kölbchen von etwa 30 mm Durchmesser aufgeblasen ist, und nach beendeter Zersetzung den abgekühlten und mit Wasser verdünnten Inhalt in das Kölbchen des Destillationsapparates überzuspülen, weil

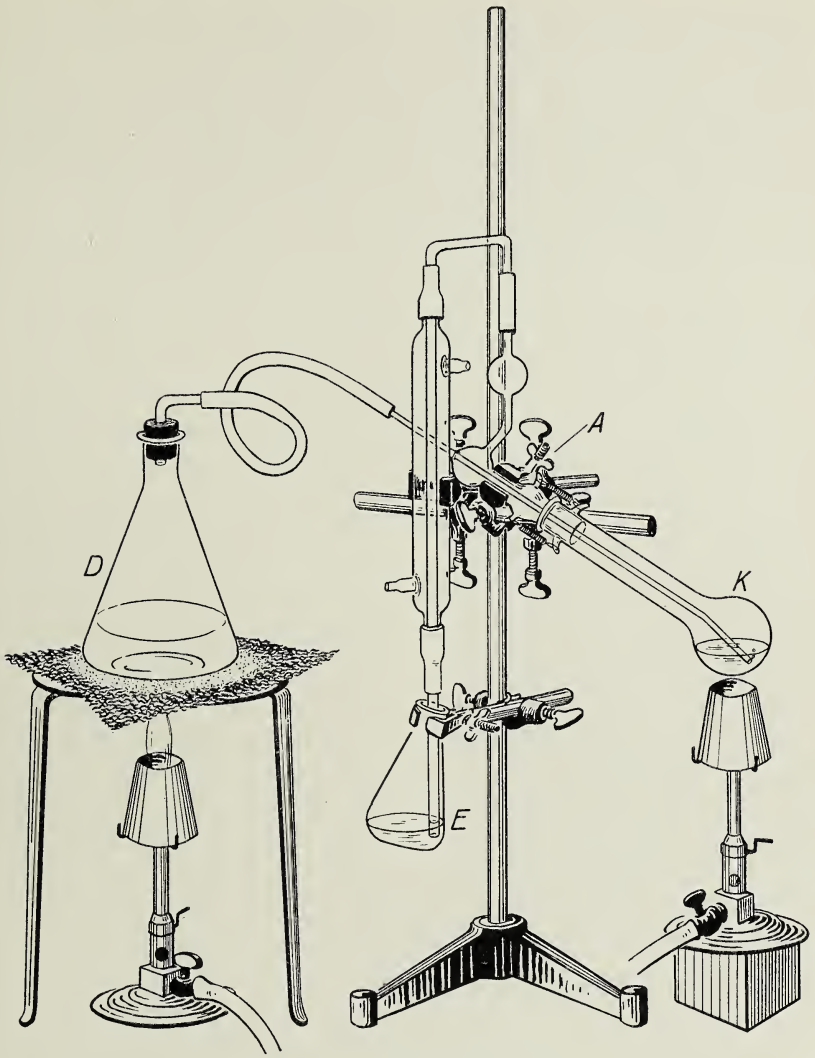


Fig. 20. Mikro-Kjeldahl. ($^1/_5$ natürl. Größe.)
D Dampfentwickler, *K* Destillationskolben, *A* Destillationsaufsatz, *E* Erlenmayerkölbchen mit der vorgelegten Säure als Vorlage.

dieses seines immerhin wertvollen Schliffes wegen besser vor hoher Erhitzung bewahrt werden soll.

Der Destillationsapparat (Fig. 20) hat gegenüber meinem ursprünglich beschriebenen insofern einige Veränderungen erfahren, als das Destillationskölbchen *D* und sein Aufsatz *A* etwas größer

dimensioniert und durch einen feinen Schliff miteinander luftdicht verbunden werden[1]). Man verabsäume nicht, den Schliff mit Vaseline zu dichten, um ein Einwachsen desselben unter der Wirkung der siedenden Lauge sicher zu vermeiden. Das absteigende Kühlrohr ist jetzt mit einem kleinen Kühler versehen. Die Anwendung des Kühlers ist insbesondere aus dem Grunde empfehlenswert, weil auch dann, wenn das absteigende Kühlrohr nicht aus Quarz, sondern aus Jenaer Hartglas besteht, die Abgabe von Alkali aus dem nicht erhitzten Glase kaum merklich ist und die anfänglichen Schwierigkeiten des Ausdämpfenmüssens sonach wegfallen.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, befestigt man diesen Destillationsapparat in zwei Klemmen, die mit Muffen an einem eisernen Querstab angebracht sind, welcher seinerseits ebenfalls mit einer Muffe auf dem vertikalen Stativstab in der Höhe verschiebbar festsitzt. In die eine Klemme spannt man den schrägliegenden Destillationsaufsatz samt Kolben, die andere trägt den Kühler. Eine dritte, unmittelbar an der Stativstange tiefer unten befestigte Klemme trägt das Kölbchen *E* mit der vorgelegten Säure, in die das Kühlrohr eintaucht.

Als Titerflüssigkeiten verwendet man am zweckmäßigsten $^1/_{70}$-n-Lösungen und als Indikator Methylrot (p-Dimethylaminoazobenzolorthokarbonsäure), gelöst in einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Quantität $^1/_{10}$-n-Natronlauge. Zur Bereitung der ersteren geht man von $^1/_{10}$-n-Salzsäure und $^1/_{10}$-n-Natronlauge aus, die mit Hilfe dieses Indikators genau gestellt worden sind. Von diesen Lösungen werden in einem 200 ccm-Meßkolben 28,6 ccm aus einer Bürette hineingemessen und 1—2 Tropfen der Indikatorlösung zugesetzt, worauf der Meßkolben bis zur Marke mit Wasser vollgefüllt wird. Danach hat die in dieser Weise bereitete $^1/_{70}$-n-Natronlauge eine kanariengelbe, die $^1/_{70}$-n-Salzsäure eine rosenrote Farbe.

Für die Titration haben sich Quetschhahnbüretten von 10 ccm Fassungsraum, die in Zwanzigstel Kubikzentimeter geteilt sind, vorzüglich bewährt. Als Auslauf finden daran enge Glasröhrchen Verwendung, die auf eine Länge von 5—8 cm zu englumigen Kapillaren von einem äußeren Durchmesser von etwa 1 mm aus-

[1]) Auf Veranlassung von Herrn Eugen Kolisko wird er in dieser Ausführung von der Firma Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 1, angefertigt.

gezogen sind. Infolge der hohen Flüssigkeitsreibung in diesen Ausläufen kann auch bei vollgeöffnetem Quetschhahn nur allmählich ein Tropfen austreten, und wir sind daher in der Lage, solchen Büretten mit größter Leichtigkeit sowohl Flüssigkeitsmengen von 0,01 ccm zu entnehmen als auch durch Schätzung des Niveaustandes, namentlich bei Anwendung einer Lupe, zu bestimmen.

1 ccm einer $^1/_{70}$-n-Lösung entspricht 0,2 mg Stickstoff; die kleinste, durch Titration meßbare Stickstoffmenge, entsprechend 0,01 ccm, ist demnach 0,002 mg Stickstoff.

Vor längerem Nichtgebrauch ist es empfehlenswert, den zuvor gereinigten Destillationsapparat durch Inbetriebsetzung des Dampfentwicklers auszudämpfen. Auch das vorzulegende Erlenmeyerkölbchen soll vor der Verwendung sorgfältig ausgedämpft werden, falls man es nicht vorzieht, nur Kölbchen aus Jenaer Geräteglas zu verwenden. In dieses mißt man, je nach Bedarf, eine sicher hinreichende Menge (etwa 3—6 ccm) $^1/_{70}$-n-Salzsäure ab und klemmt es am Stativ so ein, daß das Destillationsrohr in die vorgelegte Säure eben eintaucht.

Von dem Kautschukschlauch aus, der die Verbindung zum Dampfentwickler herstellt, füllt man durch ein kleines Trichterchen soviel 30proz. Natronlauge ein, daß es dabei zur Ausscheidung von Kupferhydroxyd kommt. Durch Verbindung des Schlauches mit dem schon vorgehitzten Dampfentwickler wird die Destillation begonnen. Um ein gleichmäßiges Sieden bei der Dampfentwicklung zu erhalten, ist es notwendig, dem Wasser in dem großen Erlenmeyerkolben, aus dem der Dampf entwickelt wird, einige Löffelchen voll Zinkstaub zuzusetzen. Für die völlige restlose Überführung des gebildeten Ammoniaks in die vorgelegte Säure genügt aber die Dampfdestillation ebensowenig, wie etwa das Durchsaugen eines Luftstromes. Es ist im Gegenteil notwendig, daß die zu destillierende Flüssigkeit auch wirklich im Sieden erhalten wird. Dies erreicht man durch eine unter dem Destillationskölbchen befindliche, kleingedrehte Bunsenflamme. Nach 10—15 Minuten verschiebt man die Vorlage mit dem aufgefangenen Destillat am Stativ soweit nach unten, daß das Destillationsrohr etwa 1 cm über dem Niveau frei endet. In längstens 5 Minuten ist das Rohr durch das nachfließende Destillat völlig ausgewaschen.

Durch Abnahme des Schlauches vom Dampfentwickler unter-

bricht man die Destillation, entfernt beide Brenner, spült das Ende des Destillationsrohres außen mit der Spritzflasche ab und bringt mit einem Glasfaden noch eine kleine Menge unverdünnter Indikatorlösung in die Flüssigkeit. Seit Anwendung des Kühlers bei der Destillation macht sich trotz geringer Empfindlichkeit des angeführten Indikators der Kohlensäuregehalt der Luft nachteilig bemerkbar und macht es erforderlich, das saure Destillat vor Ausführung der Destillation einmal tüchtig aufzukochen.

Fig. 21. Mikro-Auswasch-Pipette. ($^1/_2$ natürl. Größe.)

Bei der Titration der unverbraucht gebliebenen Säure hat man bis zum Eintritt bleibender kanariengelber Färbung zu titrieren. Da dieser Farbenton innerhalb der ersten Minute etwas zurückgeht, hat man Zeit, durch Vergleich der Färbung des Kölbcheninhaltes mit der Färbung der in der Bürette befindlichen kanariengelben $^1/_{70}$-n-Natronlauge den erreichten Endpunkt sicher zu erkennen. Infolge der Möglichkeit dieses Farbenvergleiches ist die Titration sowohl bei Tageslicht wie bei künstlichem Lichte gleich leicht und genau.

Das Gewicht der gesuchten Stickstoffmenge erhält man in Milligrammen durch Multiplikation der bei der Destillation verbrauchten und mit einer Genauigkeit von 2 Dezimalen angegebenen Menge $^1/_{70}$-n-Salzsäure mit dem Faktor 0,2.

Für die Bestimmung des Stickstoffes in Flüssigkeiten, z. B. im Harn, habe ich schon in meiner ersten Mitteilung eine Präzisionsauswaschpipette angegeben. Die in nebenstehender Abbildung Fig. 21 dargestellte ist in bezug auf Form und Handlichkeit der früheren vorzuziehen. Ihr bauchiger Teil faßt zwischen der Ringmarke und der fein auslaufenden Spitze ein Volumen von 0,15 ccm, welches man noch durch sorgfältiges Auswägen mit Quecksilber unter Berücksichtigung der Temperatur einmal kontrollieren soll. Von einer Flüssigkeit, die mit dieser Pipette abgemessen wird, bleibt natürlich stets ein Anteil infolge der Benetzung ihrer Wand zurück. Daher ist es notwendig, vom erweiterten oberen Ende zuerst durch Nachspülen mit einigen Tropfen Wasser die Hauptmenge dieser zu entfernen; zur Sicherheit läßt man die für die Oxydation erforderliche konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls durch die Pipette laufen, um auch die letzten Anteile der abgemessenen Flüssigkeit daraus völlig zu entfernen.

VI. Die mikroanalytische Bestimmung der Halogene und des Schwefels.

Obwohl sich die Bestimmung dieser Elemente in wenigen Milligrammen organischer Substanzen, den Grundgedanken von Carius entsprechend, bishin durchwegs befriedigend gestaltet hat, stieß ich im Vereine mit dem leider zu früh verstorbenen Dr. Emil Schwinger im Herbste 1912 (gelegentlich seiner längeren Anwesenheit in meinem Institute zu Innsbruck) auf einen Körper, der erst nach mehrtägigem Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure auf 300° den korrekten Halogenwert lieferte. Es war dies ein von Herrn Kollegen Scholl mitgesandtes Präparat eines Chlormethylanthrons. Dieser Fall war der Anlaß, ein Verfahren zu suchen, bei dem die Zerstörung der organischen Substanz durch Verbrennen im Sauerstoffstrome in kurzer Zeit vollständig bewirkt und in den entstandenen Verbrennungsprodukten die Halogene als Halogensilberverbindungen zur Wägung gebracht werden sollten. Schon nach wenigen orientierenden Versuchen konnten Schwinger und ich brauchbare Zahlen dadurch erhalten, daß die Verbrennungsprodukte zuvor über glühendes Platinblech und dann über Porzellanperlen geleitet wurden, die mit natriumbisulfithaltiger Sodalösung befeuchtet waren. Der Zweck des Natriumbisulfitzusatzes war, etwa entstehende Natriumhalogenate oder -hypohalogenite zu Natriumhalogenid zu reduzieren. Die Isolierung des Halogensilberniederschlages erfolgte in dem Spülwasser der Porzellanperlen durch Zusatz eines Gemenges von Silbernitrat und konzentrierter Salpetersäure, wobei letztere die Oxydation des Sulfites zu Sulfat besorgt. Schon damals bedienten wir uns der älteren Form des Filterröhrchens und der automatischen Überführung des entstandenen Halogensilberniederschlages auf dessen Asbestfilterschicht.

Auch Schwefelbestimmungen wurden nach denselben Grundsätzen ausgeführt; hierbei strichen die Verbrennungsprodukte der organischen Substanz ebenfalls über glühendes Platin und hierauf über Porzellanperlen, die mit Sodalösung befeuchtet wurden, der einige Tropfen Perhydrol zugesetzt waren. Im Spülwasser der Porzellanperlen konnte dann mit Leichtigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit Baryumchlorid in der Hitze

der vorhandene Schwefel als Baryumsulfat bestimmt werden. Das Prinzip dieser Schwefelbestimmungsmethode hat sich bis zum heutigen Tage als völlig einwandfrei erwiesen, und bis auf einige Kleinigkeiten wird das Verfahren der Schwefelbestimmung heute ebenso ausgeführt wie bei den ersten gelungenen Versuchen des Jahres 1912.

Ganz anders verlief die Entwicklung der neuen Halogenbestimmung, bei der erst auf dem Wege zahlreicher und mühsamer Versuche die Erkenntnis gewonnen wurde, daß auch dann, wenn sämtliche verwendete Reagenzien halogenfrei waren, der blinde Versuch immerhin noch einen wägbaren Niederschlag ergeben kann. Die Erklärung dieser Erscheinung ist zwar verhältnismäßig einfach und beruht darauf, daß eine alkalische Sulfitlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Zusatz von Silbernitrat nach längerem Erhitzen im Wasserbade mindestens eine opalisierende Trübung zeigt, die nicht Halogensilber, sondern feinstverteilter Schwefel ist. Die Oxydation von schwefeliger Säure zu Schwefelsäure erfolgt offenbar nicht als monomolekulare, sondern vielleicht sogar als multimolekulare Reaktion, wobei Polythionsäuren als Zwischenstufen entstehen dürften, die im weiteren Verlaufe zur Schwefelabscheidung führen. Mit dieser Erkenntnis war aber auch der Weg leicht zu finden, auf dem die unerwünschte Schwefelabscheidung vermieden werden konnte. Die Oxydation des Sulfits in alkalischer Lösung mit Perhydrol verläuft glatt, und beim nachträglichen Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat bleibt die Lösung auch trotz andauernden Erwärmens völlig klar.

Während des langwierigen Suchens nach diesem prinzipiellen Fehler der ursprünglichen Halogenbestimmungsmethode ergaben sich noch einige wichtige Beobachtungen, die zur sicheren Vermeidung einer Reihe kleiner, aber manchmal sich summierender Fehler führte, wodurch auch die neue Halogenbestimmungsmethode in bezug auf ihre sämtlichen prinzipiellen und nebensächlichen Bedingungen vollkommen durchschaut und alle Fehlermöglichkeiten vermieden werden konnten. Dadurch erst sind wir in den Besitz eines einwandfreien Verfahrens gelangt, das vollkommen beherrscht werden kann und dessen allgemeinste Anwendbarkeit durch die vielen von Herrn Dr. Hans Lieb ausgeführten Bestimmungen an den verschiedensten Körperklassen angehörenden Körpern erwiesen wurde.

Gegenüber fast allen anderen bisher üblichen Halogenbestimmungsmethoden hat die in Rede stehende eine Reihe von Vorzügen, die erwähnt zu werden verdienen:

1. Die kurze Dauer nicht nur der für die völlige Zersetzung der betreffenden Substanz erforderlichen Zeit, sondern der ganzen Bestimmung im Vergleiche zur Zeitdauer irgendeiner anderen Bestimmungsart.

2. Die Möglichkeit, durch Zurückwägen des Schiffcheninhaltes gleichzeitig Rückstandsbestimmungen in Salzen auszuführen; insbesondere kommen da Gold- und Platinsalze in Betracht.

3. Die Möglichkeit, Halogenbestimmungen ohne weiteres auch in Körpern auszuführen, die z. B. schon durch kalte Salpetersäure oder sogar durch deren Dämpfe zersetzt werden.

Das Perlenrohr. (Fig. 22.)

Die Zersetzung der abgewogenen organischen Substanz erfolgt in einer Verbrennungsröhre aus Jenaer Hartglas von mindestens 500 mm Länge. An dem einen Ende ist die Röhre zu einer dickwandigen Spitze ausgezogen, deren Lumen höchstens einen halben Millimeter betragen soll. Der Zweck dieser feinen Öffnung ist, dem Waschwasser nach der vollzogenen Verbrennung nur langsam den Durchtritt zu gestatten, um dadurch die Berührungsdauer mit den Perlen zu verlängern, wodurch es ermöglicht wird, mit kleinen Flüssigkeitsmengen eine quantitative Ausspülung zu erzielen. Um ein Absplittern zu vermeiden, schleift man zweckmäßigerweise die Spitze zuerst auf grober Karborundumleinwand und poliert sie dann auf feinem Schmirgelpapier. Im Bereiche des konischen Teiles der ausgezogenen Spitze besitzt die Glasmasse zwei parallele Eindrücke, um zu verhindern, daß sich dort eine Porzellanperle festsetzt und die Durchspülung beeinträchtigt. Der daran anschließende Rohranteil ist in einem Bereiche von 200 mm mit massiven Porzellanperlen *Pp* von etwa

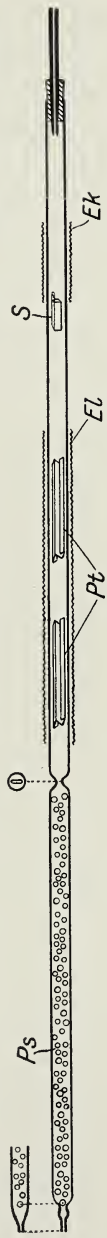


Fig. 22. Das „Perlenrohr" in Verwendung bei Halogen- und Schwefelbestimmungen. ($^1/_3$ natürl. Größe.)
Ps Porzellanschrot, *Pt* Platinsterne, *El* lange Eisendrahtnetzrolle, *Ek* kurze Eisendrahtnetzrolle, *S* Schiffchen.

3,5 mm Durchmesser angefüllt. Die Porzellanperlen dürfen nicht porös sein, weil sonst ein völliges Auswaschen kaum zu erreichen wäre. Um ein Herausrollen der eingefüllten Porzellanperlen zu vermeiden, brachte ich über der Perlenschicht wiederum zwei parallele seitliche Eindrücke am Rohre an, die nur soweit angenähert sein sollen, daß sie gerade das Zurückrollen der Perlen verhindern. Eine zu starke Verengung des Lumens durch diese beiden seitlichen Eindrücke der Röhre hat den Nachteil, daß es nur schwer gelingt, den mit den Perlen angefüllten Rohranteil luftfrei mit Wasser zu füllen.

Um etwa vorhandene lösliche Silikate aus den Perlen zu entfernen, ist es angezeigt, ein neues Rohr einige Tage mit destilliertem Wasser stehen zu lassen und dieses öfter zu wechseln.

Vor jeder Bestimmung reinigt man das Rohr mit Schwefelchromsäure, indem man an der verengten Spitze mit dem Munde ansaugt und die Säure nach dem Umdrehen bei der Spitze austropfen läßt. Nun wird das Rohr der Reihe nach außen und innen wiederholt mit Brunnenwasser, mit destilliertem Wasser und mit Alkohol ausgespült und schließlich an der Luftpumpe getrocknet, indem man über die Spitze die Schlauchverbindung zur Pumpe zieht, die weite Mündung des leeren Rohranteiles mit einem Luftfilter verschließt und vorsichtig über der Flamme erwärmt.

Die beiden Platin-Kontaktsterne.

Man fertigt sich dieselben am besten selbst an, indem man dünnes 0,05 mm Platinblech in der Länge von 50 mm und in der Breite von 15—18 mm so der Länge nach zusammenbiegt, daß der Querschnitt an ein großes lateinisches Z mit etwas verlängertem Anfangs- und Endstrich erinnert. Zu diesem Zwecke zieht man sich auf einem etwas größeren Blatt Papier zwei parallele, 5 mm voneinander entfernte Linien, legt darüber das Platinblech so, daß seine Längsmitte über diesen 5 mm breiten Streifen zu liegen kommt und daß gleich breite Stücke desselben beiderseits darüber hinausragen. Die Halbierungspunkte für die zwei herausragenden Teile trägt man sich jederseits auf dem Papier auf und biegt den so gewonnenen Hilfslinien entsprechend das Platinblech, indem man für jeden gewünschten Bug auf das Platinblech einen geradegeschnittenen Karton auflegt, niederdrückt und

durch Emporheben des über den Karton hinausragenden Papieres dem Platinblech die gewünschte Biegung erteilt. Sind auf diese Weise die orientierenden Knickstellen im Platinblech angebracht, so gelingt es dann leicht, aus freier Hand die Biegungen soweit zu vervollständigen, daß das ganze Gebilde in einer Länge von 50 mm den obenerwähnten Querschnitt eines lateinischen „Z" zeigt und dabei trotz der Dünnheit des Materiales eine große Festigkeit gegen seitliche Verschiebungen und Verbiegungen gewährt. Solche Platinsterne lassen sich mit Leichtigkeit in das Perlenrohr einschieben. Um sie daraus wieder zu entfernen, kann man sie mit einem an einem langen Glasstabe angeschmolzenen Platindrahthaken namentlich dann leicht herausziehen, wenn man die Ecken des Sternes etwas umgebogen oder die Ränder der Schmalseite des Platinbleches mit einigen Löchern versehen hat, um daran den Haken angreifen zu lassen.

Vor dem Gebrauch sind die beiden Platinsterne in verdünnter Salpetersäure auszukochen und in der Flamme heftig auszuglühen, worauf sie sofort in das schon vorbereitete Perlenrohr an die richtige Stelle gebracht werden.

Es ist vorgekommen, daß Sterne infolge sog. „Vergiftung" ihre katalytische Wirksamkeit verloren haben; durch Anätzen derselben in heißem Königswasser konnte ihre Wirksamkeit wieder hergestellt werden.

Auf jeden Fall bewahre man die Sterne wohlgeschützt in einer mit Uhrglas bedeckten Glasschale auf und greife sie nie anders als mit einer reinen Platinspitzenpinzette an.

Es wäre wünschenswert, daß die Platinschmelze Heräus in Hanau 4—6 strahlige Platinsterne von 50 mm Länge in den Handel brächte, die in die verwendeten Röhren leicht hineinpassen.

Das Filterröhrchen.

Bis zum Jahre 1912 verwendete ich zum Absaugen von Halogensilberniederschlägen einen Mikro-Gooch-Tiegel, der bald dem Neubauer-Tiegel Platz machen mußte. Der Wunsch, mittels Heber die Halogensilberniederschläge automatisch auf die Filterschicht überzuführen, war die Ursache für die Konstruktion eines Filterröhrchens, welches den gestellten Anforderungen entsprach. Die Gestalt desselben geht aus der Fig. 23a hervor, welche auch den

spiralig in einer Ebene aufgedrehten Platindraht zeigt, der auf dem Boden des Filterröhrchens als Unterlage für die darauf festgesaugte Asbestmasse gedient hat. Immerhin hafteten diesen kleinen Apparaten noch einige Mängel an, insbesondere der, daß die im zylindrischen Bodenanteil befindliche Asbestmasse beim ersten Feuchtwerden infolge Quellung Verschiebungen ausgesetzt war, die manchmal zu Undichtigkeiten zwischen der Filtermasse und der Glaswand führten. Diese Mängel wurden durch die neue Form des Filterröhrchens Fig. 23b völlig behoben, welche sich seit dem Frühjahr 1914 in ununterbrochener Verwendung als tadellos und einwandfrei erwiesen hat. Sein erweiterter oberer Teil ist aus einer 9 mm im äußeren Durchmesser messenden Spindelglasröhre angefertigt, an die eine 4 mm dicke Glasröhre angesetzt ist. An der Vereinigungsstelle beider befindet sich eine Verengerung des Lumens bis auf einen halben Millimeter, worauf der weitere Rohranteil auf einen Durchmesser von etwa 11 mm in der Länge von etwa 4 mm derart aufgeblasen ist, daß an der Stelle des Schaftes mit dem verjüngten Lumen ein flacher Raum zur Aufnahme der Asbestmasse entsteht, deren Ränder in der Peripherie auch beim Feuchtwerden am Höhersteigen verhindert werden. Über diesem Raume für die Filtermasse befindet sich eine zweite, 15 mm lange Auftreibung, ebenfalls bis zu einem äußeren Durchmesser von 11 mm, an die sich ein kurzer Halsteil mit Rand anschließt. Die Länge des weiten Teiles des Filterröhrchens beträgt rund 35 mm; der dünne Schaft wird zweckmäßig in einer Länge von 80—90 mm hergestellt und später, nach Beschickung des Filterröhrchens mit der Asbestmasse, entsprechend gekürzt, so daß das Röhrchen bequem auf die Haken der linken Wagschale der mikrochemischen Wage aufgelegt werden kann.

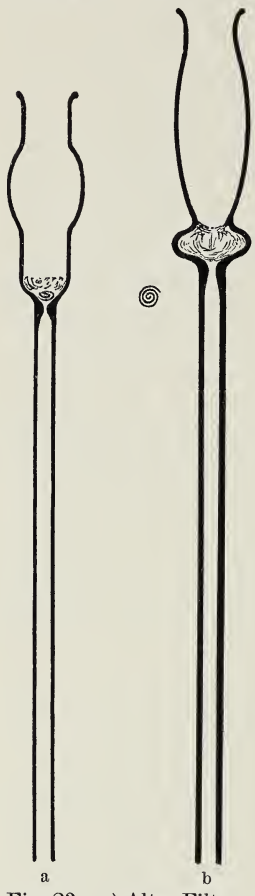


Fig. 23. a) Altes Filterröhrchen mit Platindrahtspirale. b) Neue Form des Filterröhrchens. (Natürl. Größe.)

ohne nach Lösung der Arretierung eine wesentliche Seitenverschiebung der Schale zur Folge zu haben.

Die Herrichtung des Filterröhrchens erfolgt in der Weise, daß man käuflichen Gooch-Tiegelasbest im trockenen Zustande in das Röhrchen einführt und mit einem scharfkantigen Glasstab so nachstopft, daß namentlich die Peripherie des für die Filtermasse vorgesehenen Raumes damit vollkommen erfüllt wird. An der Pumpe füllt man das Röhrchen etwa zweimal mit einer dünnen Aufschwemmflüssigkeit derselben Asbestmasse in Wasser voll, wäscht hierauf gründlich mit Wasser nach, um die zahlreichen, lose sitzenden Asbestteilchen völlig zu entfernen, und sieht insbesondere darauf, ob die Asbestmenge hinreichend ist, um den für sie bestimmten Raum vollends zu erfüllen. Hierauf unterwirft man diese Asbestmasse der Reihe nach einigen Waschoperationen, und zwar: erstens mit heißer Schwefelchromsäure, dann mit Wasser; zweitens mit heißer Salpetersäure und Wasser und schließlich mit Alkohol. Nach dieser Behandlung wird das Filterröhrchen durch Hindurchsaugen eines Luftstromes unter gleichzeitigem Erwärmen getrocknet. Diesem Zwecke dient ein Apparat, der ursprünglich zum Austrocknen der älteren Form der Absorptionsapparate gedient hat und dem daher der Name Regenerierungsblock (Fig. 13) geblieben ist. Er besteht im wesentlichen, wie aus der Figur hervorgeht, aus zwei aufeinander geschliffenen Kupferblöcken, deren jeder mit zwei Halbrinnen versehen ist, die sich zueinander zu zylindrischen Kanälen ergänzen. Der eine der beiden hat einen Durchmesser von 12 mm und dient zur Aufnahme des Filterröhrchens mit seinem erweiterten Teile. Der zweite Kanal ist enger und besitzt einen Durchmesser von 8 mm. Diese beiden aufeinandergeschliffenen Kupfermassen werden von unten her durch einen sehr fein einstellbaren Mikrobrenner erwärmt; die erreichte Temperatur kann an einem Thermometer abgelesen werden, das in horizontaler Lage in eine dafür bestimmten Bohrung der unteren Kupfermasse eingefügt ist. Es gelingt infolge der feinen Regulierung, die an dem Mikrobrenner angebracht ist, die Temperatur tagelang auf 2—3° konstant zu erhalten. Zum Zwecke der Trocknung wird das außen mit einem reinen Tuche abgewischte, innen noch vom Alkohol feuchte Filterröhrchen mit seinem Schafte in ein Stückchen Kautschukschlauch gesteckt, welches mit Hilfe eines Glaszwischenstückes an die

Schlauchleitung der Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird. Zuvor ist es aber notwendig, die Mündung des Filterröhrchens mit einer Luftfiltriervorrichtung zu versehen, denn sonst würde infolge der reichlichen Staubpartikelchen, die in der Laboratoriumsluft stets vorhanden sind, eine fehlerhafte Gewichtsvermehrung entstehen. Die Luftfiltriervorrichtung besteht aus einem tadellos in den Halsteil des Filterröhrchens passenden Kork, in dessen zentraler Bohrung mit einem kurzen Röhrenansatz ein etwa 30 mm langes und 8—9 mm weites Rohr eingefügt ist, dessen Innenraum mit festgestopfter entfetteter Watte vollgefüllt ist. Zum Trocknen der Halogensilberniederschläge wählt man am besten eine Temperatur von 120—125°. Beim Durchsaugen eines langsamen Luftstromes durch das in der weiten Bohrung des Regenerierungsblockes liegende Filterröhrchen ist die Trocknung des Niederschlages sowie der Asbestmasse in längstens fünf Minuten erreicht. Es ist gut, danach den Schaft für wenige Minuten noch in die enge Bohrung einzulegen, damit nicht dort etwa einige kondensierte Flüssigkeitsanteile zurückbleiben. Das so getrocknete Filterröhrchen wird nach Abnahme der Verbindung mit der Pumpe und nach der Entfernung des Luftfilters ebenso wie die Absorptionsapparate zuerst mit feuchtem Flanell und hierauf mit Rehlederläppchen abgewischt und am besten sofort in die Wage gelegt.

Infolge der großen Asbestmasse ist die Gewichtskonstanz dieser Apparate erst nach 30 Minuten erreicht. Werden sie vor Staub geschützt aufbewahrt, so kann man als Anfangsgewicht immer das letztnotierte Gewicht in Rechnung setzen.

Wir verwenden diese Röhrchen für alle drei Halogensilberniederschläge hintereinander; denn für alle drei gelten dieselben analytischen Regeln der Behandlung. Hat die Menge der Halogensilberniederschläge 50—60 mg erreicht, so beginnt die Filtration schwierig zu werden und es empfiehlt sich dann, das Halogensilber mit konzentrierter erwärmter Zyankaliumlösung zu entfernen. Nach Verdrängen dieser mit Wasser unterzieht man das Röhrchen dem früher geschilderten Waschprozesse mit warmer Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol, indem man mit jeder dieser Flüssigkeiten den oberen Raum des Filterröhrchens zweimal bis zum Rande vollfüllt.

Die Reagenzien.

Es ist selbstverständlich, daß die zur Ausführung der Halogenbestimmung erforderlichen Reagenzien absolut frei von Halogenen sein müssen. Außerdem müssen die verwendeten Lösungen vollkommen klar und frei von suspendierten Teilchen sein. Daher empfiehlt es sich, die erforderlichen Lösungen nicht unmittelbar aus den Vorratsflaschen zuzusetzen, sondern erst in Reagenzgläser abzufüllen und wenn sie dort einwandfrei befunden worden sind, zu verwenden. Sogar das

destillierte Wasser

erfordert einige Sorgfalt bei der Herstellung und darf in einer Menge von 10 ccm, mit fünf Tropfen Salpetersäure und ebensoviel Silbernitrat versetzt, nach zehn Minuten langem Erwärmen im siedenden Wasserbade keine Spur einer Opaleszenz zeigen. Man verschließt die Mündung der Vorratsflasche zweckmäßigerweise mit einem Natronkalkrohr, um die Laboratoriumsluft abzuhalten.

Die konzentrierte Salpetersäure

wird öfters chlorhaltig angetroffen. Daher ist es am besten, sich eine sicher chlorfreie Säure für diese Zwecke durch Destillation über Silbernitrat zu bereiten. Dies erfolgt am besten aus einer tubulierten Retorte, durch deren Tubulus ein kapillarverjüngtes Glasrohr bis auf den Boden der Retorte reicht, um einen durch Sodalösung gewaschenen Kohlendioxydstrom aus einem Kippschen Apparate durchzuleiten. Die so erhaltene chlorfreie Salpetersäure verwahre man am besten in einer braunen Flasche mit Glasstöpsel und Glaskappe, um ein Verderben durch die Laboratoriumsluft zu vermeiden.

Die halogenfreie Sodalösung

bereite man sich aus der besten Handelsware von sekundärem Natriumkarbonat. Dieses erweist sich bei strenger Prüfung immer als halogenhaltig und muß daher wiederholt, meistens dreimal, umkristallisiert werden, bis man zu einem Präparat gelangt, dessen konzentrierte Lösung in der Menge von 5 ccm mit halogenfreier Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt, nach zehn Minuten langem Erwärmen im siedenden Wasserbad auch nicht die Spur einer Trübung aufweist. Für den Gebrauch

bereite man sich eine konzentrierte Lösung und verwahre sie über einer großen Menge Bodenkörper in Flaschen auf, deren Glasstöpsel durch Überstreichen mit einer Lösung von Paraffin in Benzol vor dem „Einwachsen" geschützt werden, und stülpe zum Schutze gegen Verunreinigungen ein Becherglas darüber.

Die halogenfreie Bisulfitlösung

bereitet man sich aus der konzentrierten halogenfreien Sodalösung durch sehr langsames Einleiten von halogenfreiem Schwefeldioxyd unter Vermeidung jeder Erwärmung, am besten unter Kühlung. Steigt hingegen die Temperatur während des Einleitens des Schwefeldioxyds, so kommt es zur Bildung oft nicht unbeträchtlicher Mengen von Thiosulfat, das beim Ansäuern zur Schwefelabscheidung führt. Das Schwefeldioxyd bereite man sich in einem kleinen Gasentwicklungsapparat aus käuflichem Bisulfit durch langsames Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure und leite das entbundene Schwefeldioxyd, bevor es durch das Einleitungsrohr in die vorgelegte halogenfreie und gekühlte Sodalösung eintritt, durch eine Röhre, die mit konzentrierter halogenfreier Sodalösung befeuchtete Glaswolle enthält.

Mit der so erhaltenen Sulfitlösung fülle man sich Reagenzgläser halb voll und schmelze sie hierauf unter Bildung einer langen Kapillare zu. Auf diese Weise kann man sich einen größeren Vorrat an reiner Sulfitlösung bereithalten. So wäre es auch einer unserer großen chemischen Firmen möglich, dieses Präparat in Handel zu bringen. Vor Gebrauch schneidet man die ausgezogene Spitze der Kapillare ab und entnimmt daraus durch Anwärmen mit der Hand tropfenweise die Lösung, hierauf kann die gut abgewischte Spitze mit einem Tropfen Paraffin oder durch Zuschmelzen wieder verschlossen werden.

Die so hergestellte Sulfitlösung darf, um den Anforderungen für die Halogenbestimmung zu entsprechen, in der Menge von 20—40 Tropfen mit halogenfreier Sodalösung alkalisch gemacht und mit 3—5 Tropfen Perhydrol durch fünf Minuten im Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen mit einer Mischung von 1—2 ccm halogenfreier Salpetersäure und $^1/_2$ ccm Silbernitratlösung versetzt, auch nach zehn Minuten langem Erhitzen im siedenden Wasserbad nicht die Spur einer Trübung zeigen.

Es wäre wünschenswert, daß eine unserer großen Firmen für

chemische Bedarfsartikel in geschmolzenen Glasröhrchen etwa in Packungen zu 20 ccm einwandfreie Lösungen von halogenfreiem Natriumkarbonat und halogenfreiem Bisulfit in den Handel brächte, weil die Herstellung dieser Präparate manchem zu zeitraubend vorkommen dürfte.

Die Silbernitratlösung

wird aus käuflichem, kristallisiertem Silbernitrat in der Stärke einer 5 proz. Lösung hergestellt. Etwa vorhandene Trübungen derselben setzen sich über Nacht zu Boden und beeinträchtigen ihre Verwendbarkeit weiter nicht.

Die Ausführung der Halogenbestimmung.

In einem weiten Reagenzglas (Fig. 24*R*,) von etwa 25 mm Durchmesser, das zuvor mit Schwefelchromsäure und Wasser vollkommen gereinigt worden ist, bereitet man sich eine Mischung von etwa 2 ccm konzentrierter halogenfreier Sodalösung und drei Tropfen der reinen Bisulfitlösung. Diese Lösung saugt man in das Perlenrohr auf, um damit die Perlen zu benetzen, wobei man durch entsprechendes Neigen des Rohres die Flüssigkeit auf sämtliche Perlen verteilt. Den Überschuß bläst man dann aus und beläßt zum Schutze vor Verunreinigungen das weite Reagenzglas über dem mit Perlen erfüllten Anteile des Rohres, indem man dieses und das Reagenzglas mit der rechten Hand festhält. Mit der Linken schiebt man bei annähernd horizontaler Lage des Ganzen und nachdem man die weite Mündung des Rohres zum Schutze gegen hineinfallende Eisenteilchen mit einem Wattepfropfen verschlossen hat, eine 150 mm lange und darauf eine 35 mm lange, nicht zu eng anschließende Eisendrahtnetzrolle über den Teil desselben, der in der Ausdehnung von 14 cm durch den Langbrenner später erhitzt werden soll. Nun legt man das Perlenrohr auf das Verbrennungsgestell und klemmt zweckmäßigerweise das darüber hinausragende Ende mit der weiten Mündung in einer gewöhnlichen Stativklammer fest. Über das Verbrennungsgestell sollen auf der anderen Seite außer dem mit Perlen gefüllten Teil noch etwa 5 cm des leeren Teiles hinter der Querschnittverjüngung vorragen. Dieser vorragende Teil, der überdies in seiner größeren Ausdehnung in dem schützenden Reagenzglas steckt, wird durch entsprechende Stativgabeln gestützt, was sehr notwendig ist, um

starke Verbiegungen während des Erhitzens zu vermeiden. Jetzt erst entferne man den schützenden Wattepfropf und führe die beiden frisch ausgeglühten Platinsterne nacheinander in den leeren Rohranteil, der durch die Drahtnetzrolle geschützt ist. Dieser reicht bis zum vorderen Ende des Verbrennungsgestells. In dem von der Drahtnetzrolle nicht geschützten Teil führt man nun in der schon bei der Kohlenstoffbestimmung geschilderten Weise die im Schiffchen abgewogene Substanz ein und schiebt sie nur so weit vor, daß zwischen dieser und der zu erhitzenden langen Drahtnetzrolle ein Zwischenraum von mindestens 5 cm übrigbleibt. Die offene Mündung des Rohres verschließt man mit einem passenden, durchbohrten Kautschukpfropf, in dessen Bohrung eine ausgezogene Glaskapillare für die Zuführung des Sauerstoffes steckt. Der Sauerstoff wird einem gewöhnlichen Gasometer entnommen und hat vor seinem Eintritt in das Rohr eine gewöhnliche, mit Natriumbikarbonataufschwemmung gefüllte Waschflasche zu passieren. Die dazu erforderlichen Schlauchleitungen bedürfen bei dieser Bestimmung keiner vorhergehenden künstlichen „Alterung" wie bei der Kohlenstoffbestimmung. Wohl ist es aber zweckmäßig, in das Innere des Schlauchverbindungsstückes zwischen Waschflasche und Perlenrohr etwas zusammengedrehte Watte oder einige Bindfadenstücke einzuführen, um über diesen einen Schraubenquetschhahn bequem regulieren und eine Blasenfrequenz von zwei Blasen in der Sekunde einstellen zu können.

Nun beginnt man mit dem Erhitzen der Platinsterne, indem man den Langbrenner ansteckt und anfänglich mit kleinen Flämmchen brennen läßt. Von oben deckt man diese Stelle mit dem bekannten grobmaschigen Drahtnetz als Wärmeschutzvorrichtung zu. Ist Rotglut eingetreten, kann man an die Erhitzung der Substanz im Schiffchen schreiten. Zu diesem Zwecke nähert man die kurze Drahtnetzrolle mit ihrem vorderen Ende dem Schiffchen je nach der Flüchtigkeit des betreffenden Körpers auf 5 oder 10 mm und erhitzt die Mitte der Rolle mit der beweglichen, eben entleuchteten Bunsenflamme. Unter den Augen des Experimentators vollziehen sich nun die Veränderungen des zu verbrennenden Körpers. Man beachte streng, daß man niemals mit der Flamme oder dem heißen Röllchen vorgehen soll, bevor nicht die der vorhergehenden Stellung entsprechende Veränderung völlig abgelaufen ist. Namentlich Körper, die, wie z. B. Tribromphenol,

beim Erhitzen destillieren, erfordern besondere Sorgfalt, denn nach eingetretenem Schmelzen beginnt schon die Destillation, und das Destillat sammelt sich in Form eines wasserklaren Tröpfchens in dem leeren Zwischenraum zwischen Schiffchen und dem glühenden Anteil des Rohres mit den Platinsternen. In kurzer Zeit ist das Schiffchen leer geworden, und es wäre ein großer Fehler, jetzt das Schiffchen in seiner ganzen Ausdehnung zu erhitzen, weil dadurch der früher genannte, in Form eines Tropfens kondensierte Anteil eine viel zu rasche Verdampfung erfahren würde, die höchstwahrscheinlich zu einer Explosion und zum Hinüberreißen unverbrannten Materiales über die glühenden Platinsterne und somit zum Verluste dieser Analyse führen würde.

Ist auf diese Weise allmählich die ganze Substanz verbrannt und ist man bei seiner Wanderung mit dem beweglichen Brenner knapp am Langbrenner angelangt, so verlöscht man die Flammen und läßt im Sauerstoffstrom erkalten. Nach Entfernung des Kautschukstopfens zieht man der Reihe nach das Schiffchen und die beiden Platinsterne aus dem Rohre. Hat es sich um Salze gehandelt, insbesondere um Platin- oder Goldsalze, so hat man alles für das Zurückwägen des Schiffchens Notwendige zu beachten. Nun verschließe man die offene Mündung mit dem Wattepfropf, öffne die haltende Klemme, fasse mit der einen Hand das schützende Reagenzglas und den darin steckenden mit Perlen gefüllten Rohranteil, entferne mit der anderen Hand immer noch bei horizontaler Lage des Rohres die beiden Drahtnetzrollen und wische mit einem Tuch etwa anhaftende Eisenteilchen oberflächlich ab. Hierauf spannt man das Perlenrohr unter einem spitzen Winkel gegen die Vertikale in ein Stativ so ein, daß der Boden des Reagenzglases auf der Tischplatte aufsteht und die Spitze des Perlenrohres etwa 4 cm höher im Inneren dieses endet. Jetzt erst entferne man den Wattepfropf, bringe in das Innere des Rohres noch 2—3 Tropfen Bisulfitlösung und spritze aus einer Spritzflasche in ununterbrochenem Strahl soviel Wasser ein, daß der mit Perlen gefüllte Rohranteil von diesem vollkommen ausgefüllt wird. Dabei ergeben sich manchmal Schwierigkeiten, wenn das gleichzeitige Entweichen der Luft durch allzu große Enge der verjüngten Stelle beeinträchtigt ist. Ein Drehen des Rohres um seine Längsachse kann dann oft leicht helfen. Nach Ablauf des ersten Waschwassers wiederhole man diesen Vorgang nochmals und obwohl

dann infolge des langsamen Abtropfens des Waschwassers und infolge der langen Berührungsdauer dieses mit dem Rohrinhalte und den Perlen wohl alles halogenhaltige Material aus dem Rohre entfernt ist, kann man der Sicherheit wegen noch eine dritte Waschung anschließen; denn man erhält dann bei richtiger Arbeit trotzdem nur ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 30 ccm. Nach Hochziehen des Perlenrohres spüle man noch das Rohrende außen ab.

Bei Jodbestimmungen scheidet sich in dem über das Verbrennungsgestell hinausragenden Rohrteil häufig elementares Jod ab. Um es später leicht in Lösung zu bringen, empfiehlt es sich, dieses durch vorsichtiges Erhitzen dieser Stelle in den mit Perlen gefüllten Anteil zu treiben und beim Auswaschen die zuerst durchgeflossene Wassermenge durch Aufsaugen an der oberen Mündung des schräg eingespannten Perlenrohres nochmals zur Lösung etwa noch vorhandenen elementaren Jods zu verwenden. Es ist gut, vor der zweiten Füllung des Rohres mit Wasser in dieses aus diesem Grunde noch zwei Tropfen Sulfit zu bringen; dies erfordert später, wie gleich erwähnt werden soll, eine etwas größere Menge Perhydrol als sonst.

Die im Reagenzglas (Fig. 24*R*,) vereinigten Waschwässer versetzt man bei Chlor- und Brombestimmungen zum Zwecke der Oxydation des Sulfites mit zwei Tropfen reinem Perhydrol und erhitzt sie, nachdem man ein Becherglas zum Schutze vor überspritzenden Wassertropfen über seine Mündung gestülpt hat, 3—5 Minuten im siedenden Wasserbade. Bei Jodbestimmungen ist hingegen das Erwärmen offenbar infolge Jodatbildung zu unterlassen; hier soll vielmehr die notwendige Oxydation des Sulfites durch eine etwas größere Perhydrolmenge (etwa 4—5 Tropfen des reinen Perhydrols) bei gewöhnlicher Temperatur durch zehn Minuten langes Stehenlassen erreicht werden. Es sei an dieser Stelle auch bemerkt, daß Jodbestimmungen überhaupt zu den schwierigsten Aufgaben der Mikroanalyse gehören, weil die geringsten Verunreinigungen, z. B. Staub, das Gewicht des Jodsilberniederschlages vermehren und damit zu merklich höheren Jodwerten Anlaß geben; entfallen doch mehr als 50% des gewogenen Jodsilberniederschlages auf das zu bestimmende Element Jod.

Diese Erfahrungen gelten ebenso auch für die Jodbestim-

mungen nach Carius und es empfiehlt sich aus diesem Grunde, bei Jodbestimmungen die Substanzmenge etwas größer zu wählen, also etwa zwischen 5 und 10 mg.

Nach völligem Abkühlen unter dem Wasserstrahl setzt man eine zuvor in einem Reagenzglas bereitete klare Mischung von etwa 1 ccm konzentrierter Salpetersäure und doppelt soviel Silbernitratlösung zu, wobei das Halogensilber zuerst meist nur als feine Trübung ausfällt. Durch neuerliches Erhitzen im siedenden Wasserbad während 10—15 Minuten ballt sich das Halogensilber und ist nach dem völligen Abkühlen filtrierbar. Die Abkühlung wird zweckmäßigerweise zuerst unter dem Wasserstrahl und dann durch Einstellen des noch immer bedeckten Reagenzglases in eine größere Menge kalten Wassers vorgenommen. Es sei schon hier bemerkt, daß die gefundenen Werte gleich gut ausfallen, ob man zehn Minuten nach erfolgter Abkühlung oder erst mehrere Stunden später an die Filtration des Niederschlages schreitet.

Zu diesem Zwecke hat man schon lange vorher das entsprechend gewaschene und getrocknete Filterröhrchen nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und Rehlederläppchen bei der Wage oder noch einfacher in derselben hängend durch mindestens zwanzig Minuten auskühlen lassen und darauf gewogen. Die Bestimmung des Gewichtes erfolgt wegen der Einflüsse, die der Feuchtigkeitsgehalt der Luft immerhin auf die große Glasoberfläche und Asbestmasse übt, höchstens mit einer Genauigkeit von 0,005 mg, d. h. die Bemühung, das jeweilige Gewicht auf etwa ein Tausendstel Milligramm vorzunehmen, ist hier ebenso überflüssig wie bei den Absorptionsapparaten für die C-H-Bestimmung.

Das abgewogene Röhrchen steckt man mit seinem Schaft durch ein vorher unter dem Wasserstrahl befeuchtetes, 1 cm langes, dickwandiges Schlauchstück (Fig. 24, *S*), welches, genau schließend, in ein etwa 70 mm langes Glasrohr (Fig. 24, *G*) paßt, mit dem sich das Filterröhrchen in der Bohrung des Kautschukpfropfens des Absaugekolbens in der Höhe verstellen läßt, wie dies aus Fig. 24 hervorgeht. Für die Überführung des Niederschlages auf die Filterschicht dient ein Heberrohr, das, wie die Abbildung zeigt, aus einem kürzeren und einem damit parallelen längeren (25 cm) Schenkel sowie einem bei vertikaler Haltung des längeren Schenkels gegen den kürzeren abfallenden Zwischenstück besteht. Dieser Heber ist aus einem nicht über 4 mm dicken Glasrohr

gefertigt. Bei größerem Lumen wird die Geschwindigkeit der zu befördernden Flüssigkeitssäule geringer und die Halogensilberniederschläge haben dann Zeit, sich in der Röhre zu senken, bevor sie über die höchste Stelle der Biegung hinübergebracht worden sind. Der kurze Schenkel des Hebers ist durch die Bohrung eines kleinen Kautschukpfropfens, der genau in die obere Mündung des Filterröhrchens paßt, so hindurchgesteckt, daß 20 mm dieses über jenen frei vorragen. Dadurch endet beim Aufsetzen des Hebers auf das Filterröhrchen das Heberrohr im Innern des Filterröhrchens in der Mitte seiner bauchigen Erweiterung, so daß die beförderte Flüssigkeit, ohne an die Wandungen abgelenkt zu werden, frei auf die Filterschicht abtropft. Auch der Heber muß vor jedesmaligem Gebrauch mit Schwefelchromsäure und Wasser wiederholt gereinigt werden.

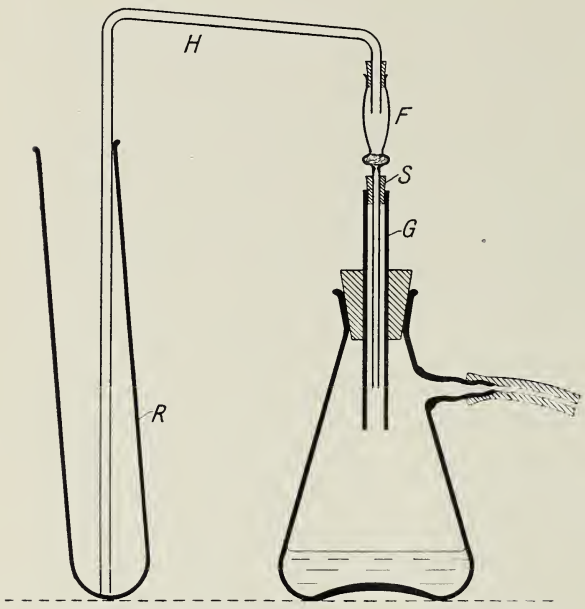


Fig. 24. Das Absaugen von Halogensilberniederschlägen. ($^1/_2$ natürl. Größe.)
F Filterröhrchen, *S* Schlauchstück, *G* verschiebbare Glasröhre, *H* Heber, *R* weites Reagenzglas.

Das Reagenzglas mit dem abgesetzten Halogensilberniederschlage setzt man in ein leeres Becherglas, führt das lange Ende des Heberrohres, das schon im gewogenen Filterröhrchen festsitzt, in dasselbe ein und senkt es durch Bewegen der weiten Röhre im Kautschukstopfen des Absaugekolbens bis in die Nähe des am Boden liegenden Niederschlages. Nun saugt man mit der Pumpe allmählich soweit an, daß etwa in der Sekunde zwei Tropfen Filtrat gewonnen werden. Nachdem auf diese Weise die Hauptmenge der Flüssigkeit entfernt worden ist, spült man aus einer kleinen Spritzflasche mit feiner Auslaufspitze die innere Oberfläche des Reagenzglases mit salpetersäurehaltigem Wasser (1 : 100) ab und schüt-

telt, um den Niederschlag energisch zu waschen, um, was besonders leicht dann auszuführen ist, wenn man mit der einen Hand den Absaugekolben etwas hebt und mit der anderen Hand das Reagenzglas bewegt. Jetzt senkt man die ganze Filtriervorrichtung um soviel, daß das Ende des langen Heberschenkels bis auf den Boden des Reagenzglases reicht. In kürzester Zeit ist dann der ganze, aufgeschwemmte Niederschlag auf die Filterfläche gebracht und die noch sichtbaren zurückgebliebenen Reste kann man durch neuerliches Abspülen, indem man den Strahl der Spritzflasche tangential zur Innenwand richtet und gleichzeitig das Reagenzglas um seine Achse rotieren läßt, hinunterspülen und auf die Filterfläche befördern lassen. Das leergewordene und innen nur mehr feuchte Reagenzglas spült man in der eben geschilderten Weise mit Alkohol, den man ebenfalls in dünnem Strahl unter Rotieren des Glases anwendet, innen ab. Jeder, der diesen Versuch zum erstenmal ausführt, wird überrascht sein zu sehen, wie in dem scheinbar vollkommen reinen Glase infolge der Oberflächenspannungserscheinungen der beiden aufeinander treffenden Flüssigkeiten wie aus dem Unsichtbaren sich neue Mengen von Halogensilberniederschlag sammeln, zu Boden sinken und dort sofort von der Saugkraft des Vakuums übernommen und auf die Filterschicht gebracht werden. Nun wiederholt man die aufeinanderfolgende Ausspülung mit salpetersäurehaltigem Wasser und mit Alkohol noch zweimal, um sicher zu sein, die gesamte Niederschlagsmenge restlos auf die Filterschicht gebracht zu haben. Nur in ganz seltenen Fällen, wo es beim Erhitzen des Niederschlages infolge unzweckmäßigen Einsetzens des Reagenzglases ins Wasserbad, sowie infolge unterlassenen Bedeckens dieses zum Antrocknen kleiner Anteile desselben gekommen ist, ist man genötigt, den festhaftenden Niederschlag mit dem „Federchen“ unter dem Strahl von salpetersaurem Wasser und Alkohol loszureiben.

Nach beendeter Filtration entfernt man den Heber aus dem Filterröhrchen durch Lüften des Kautschukstopfens, spült das in das Innere des Röhrchens hineinragende Heberstück mit Alkohol scharf ab und füllt das Filterröhrchen bis zur Mündung mit Alkohol voll. Nachdem auch dieser durchfiltriert ist, zieht man es aus der Glasröhre, mit der man seine Höhe reguliert hat, heraus, entfernt das Schlauchstück von seinem Schaft, wischt es vorläufig mit einem reinen Tuch oberflächlich ab und setzt es in der

schon früher geschilderten Weise mit dem entsprechenden Glaszwischenstück mit der Pumpenleitung in Verbindung; nachdem man es mit der Luftfiltervorrichtung versehen hat, wird es im Regenerierungsblock entsprechend getrocknet und nach sorgfältigem Abwischen und nach Ablauf der notwendigen Zeit wieder gewogen.

Die Ausführung der Schwefelbestimmung.

Die mikroanalytische Schwefelbestimmung hat mit der soeben geschilderten Halogenbestimmung so vieles gemein, daß es vollkommen genügt, nur das zu beschreiben, worin sie sich voneinander unterscheiden.

Zur Füllung des Perlenrohres verwendet man nur Perhydrol, das mit Wasser auf das fünffache Volumen verdünnt worden ist. Dieses hat die Aufgabe, unter den Verbrennungsprodukten etwa aufgetretene niedrigere Oxydationsprodukte des Schwefels in Schwefelsäure, bzw. in „Carosche Säure" überzuführen. Nach Beschickung des Rohres vollzieht man die Verbrennung der organischen Substanz genau so, wie dies bei der Halogenbestimmung ausführlich geschildert worden ist, nur mit dem Unterschiede, daß man den Sauerstoffstrom langsamer (2—3 Blasen in zwei Sekunden) und dementsprechend auch das Vorrücken des beweglichen Brenners vorsichtiger zu bewerkstelligen hat, weil bekanntermaßen die Absorption von Schwefeltrioxyd in wässerigen Lösungen eine lange Berührungsdauer mit dieser fordert, wenn sie eine vollständige sein soll.

Nach vollzogener Verbrennung und nach Entfernung des Schiffchens und der beiden Platinsterne nimmt man die Ausspülung des schräg zur Vertikalen eingespannten Rohres am besten über einer 50—60 ccm fassenden Platinschale mit innerlich polierter Oberfläche wie bei der Halogenbestimmung vor, nur mit dem Unterschiede, daß man in diesem Falle weder Bisulfit, noch sonst irgend etwas zuvor in das Rohr eingebracht hat. Das weite Reagenzglas, in dem während der Verbrennung das spitze Ende des Perlenrohres gelegen hat, spült man zum Schlusse auch zweimal mit wenig Wasser aus und vereinigt dieses mit den bereits in der Platinschale vorhandenen Waschwässern.

Bei den ersten Versuchen und bis in das Jahr 1913 hinein verwendeten wir für die weitere Behandlung der Waschwässer nicht

die Platinschale, sondern Glasschalen mit ebenem Boden, bis eines Tages sämtliche Schwefelbestimmungen sogar um mehrere Prozente zu hohe Werte ergaben. Die Ursache lag darin, daß eine neue Schale in Verwendung kam, die bei der nachträglichen Behandlung zur Ausscheidung von Kieselsäure Anlaß gab, welche das Gewicht des Baryumsulfatniederschlages fehlerhafterweise vermehrte. Dieser Fehler konnte zwar durch mehrstündiges Ausdämpfen der Glasschalen auf dem siedenden Wasserbade behoben werden, wir ziehen es aber trotzdem vor, uns seit fast zwei Jahren ausschließlich der Platinschale zu bedienen, obwohl kleine Niederschlagsmengen darin weniger gut zu sehen sind als in der Glasschale. Die Entfernung kleiner, unsichtbarer Niederschlagsmengen gelingt nämlich mit Hilfe der Oberflächenspannungserscheinungen zwischen wässerigen Flüssigkeiten und Alkohol so ausgezeichnet, daß demgegenüber die Sichtbarkeit der Niederschläge völlig in den Hintergrund tritt.

Den in der Platinschale vereinigten Waschwässern fügt man aus einem Reagenzglase ein frisch bereitetes und auf vollkommene Klarheit geprüftes Gemisch von 1 ccm Baryumchloridlösung (1 : 10) und 5—10 Tropfen verdünnter Salzsäure zu, bedeckt mit einem reinen Uhrglas mit der Konvexität nach unten und erhitzt auf dem Wasserbade. Nach einigen Minuten ist die Zersetzung des unverbrauchten Perhydrols dank der katalytischen Wirkung der Platinoberfläche größtenteils beendet, und während dieser Zeit ist es auch allmählich zur Ausscheidung immer größerer Mengen von Baryumsulfat gekommen. Für die nachträgliche Filtration ist es wünschenswert und bequem, das Flüssigkeitsvolumen zu verkleinern. Man kann dies durch einfaches Abdampfen auf dem Wasserbade unter einer Schutzvorrichtung gegen hineinfallenden Staub vornehmen, was immerhin bis zu einer Stunde dauern kann, oder aber man unterstützt das Abdampfen besser durch Aufblasen eines durch Watte sorgfältig filtrierten Luftstromes, den man einem kleinen Wasserstrahlgebläse entnimmt, und kürzt dadurch die Dauer des Einengens um ein Vielfaches ab. Beträgt das Flüssigkeitsvolumen nur mehr 3—4 ccm, so bedeckt man die Platinschale wieder mit dem Uhrglas und stellt sie in ein Gefäß mit kaltem Wasser, wo sie zum Zwecke der völligen Abkühlung wenigstens 10—15 Minuten zu verweilen hat, worauf man an die Filtration des Baryumsulfatniederschlages schreiten kann.

Mehrfache Bemühungen, Baryumsulfatniederschläge in ähnlicher Weise automatisch auf eine Filterschichte zu bringen, wie dies so spielend leicht bei den Halogensilberniederschlägen gelingt, scheiterten an dem hohen spezifischen Gewicht des Baryumsulfatniederschlages und an der von mir schon im Jahre 1910 zuerst klar erkannten Notwendigkeit, den gesammelten Baryumsulfatniederschlag vorher zu glühen, um ihn schon bei einmaligem nachträglichem Waschen frei von Baryumchlorid zu bekommen, ein Vorgang, den mit der gegenwärtigen Form des Filterröhrchens durchzuführen nicht möglich ist.

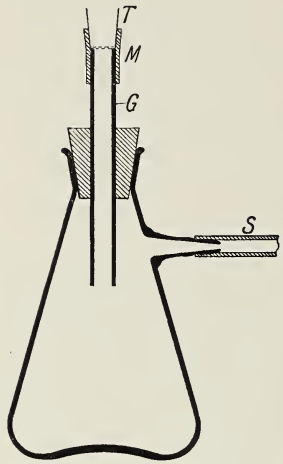


Fig. 25. Vorrichtung zum Absaugen von Baryumsulfat. ($^1/_2$ natürl. Größe.)

T Mikroneubauertiegel, *M* Kautschukmanschette, *G* verschiebbares Glasrohr von 10 mm äußerem Durchmesser, *S* Schlauch, 50 cm lang mit Glasmundstück und Quetschhahn am nicht gezeichneten Ende.

Aus diesen Gründen bin ich demselben Hilfsmittel treu geblieben, dessen ich mich schon in den Jahren vor 1912 bediente. Es ist dies der von der Firma Heraeus in Hanau angefertigte Mikro-Neubauer-Tiegel (Fig. 25 *T*), zu dem als Zubehörteile ein Deckel und eine Bodenkappe gehören. Der Tiegel selbst ist 14 mm hoch, hat einen oberen Durchmesser von 12 und einen unteren Durchmesser von 10 mm. Als Filterschicht befindet sich darin ein gepreßter Platin-Iridiumschwamm, der bei verhältnismäßig hoher Filtrationsgeschwindigkeit selbst in der Kälte gefälltes Baryumsulfat vollständig zurückzuhalten vermag. Für die Filtration wird der Tiegel natürlich ohne Kappe auf eine Glasröhre *G* gesetzt, deren äußerer Durchmesser etwa 10 mm, also ebensoviel wie der Bodendurchmesser des Tiegels beträgt, und daselbst durch eine Kautschukmanschette *M* festgehalten, die zur Hälfte über die Röhre gezogen ist und in deren andere vorragende Hälfte, namentlich wenn sie naß gemacht worden ist, der Tiegel durch leichten Druck luftdicht schließend hineingeschoben werden kann. Diese Röhre steckt man durch die Bohrung eines Kautschukpfropfens, der einen kleinen Absaugkolben zu verschließen hat.

Da die Filtration von Baryumsulfat nur bei einer geringen Druckdifferenz vor sich gehen soll, habe ich auch bis zum heutigen

Tage die Evakuierung des Kolbens nicht mit der Pumpe, sondern nur durch die Saugkraft des Mundes mittels eines mindestens 50 cm langen mit Quetschhahn versehenen Schlauches, der über den Schnabel des Absaugkolbens gezogen ist, als das für den Erfolg sicherste Verfahren ausschließlich beibehalten und angewendet.

Vor jeder Analyse wische man das Tiegelinnere mit einem an ein Zündholz aufgedrehten Wattebäuschchen unter dem Strahl der Wasserleitung aus und wasche ihn hernach, nachdem man ihn in die zuvor feucht gemachte Kautschukmanschette der Absaugvorrichtung eingeschoben hat, wiederholt mit Wasser durch. Nur in seltenen Fällen und nach sehr langem Gebrauch wird es notwendig, auch die im Innern der Filterschicht zurückgebliebenen Baryumsulfatanteile durch etwas erwärmte konzentrierte Schwefelsäure zu entfernen. Wie immer auch die vorausgehende Reinigung gewesen sei, in jedem Falle nimmt man den mit destilliertem Wasser durchgewaschenen Tiegel mit drei Fingern aus der Manschette, versieht ihn mit Kappe und Deckel und stellt ihn am besten auf den Deckel eines größeren Platintiegels von einem Mindestdurchmesser von 30 mm, um ihn dort zuerst mit kleiner Flamme zu trocknen, wobei häufig die Erscheinung des „Herumtanzens" infolge der Dampfbildung zu beobachten ist, und später durch Vergrößerung der Flamme bei gelinder Rotglut auszuglühen. Den Deckel selbst kann man mit der gereinigten Plattinspitzenpinzette fassen und auf kurze Zeit in die Flamme halten, um auch ihn ins Glühen zu bringen.

Nach Entfernung der Flamme wartet man kurze Zeit, bis die Temperatur des Tiegels und seiner Unterlage mindestens auf 150° abgekühlt ist, erfaßt ihn darauf mittels der Platinspitzenpinzette mit der einen Hand, während die andere einen Kupferblock neben die Glühstelle hinhält und setzt in einem Akte Tiegel samt Kappe und Deckel auf den Kupferblock und diesen in einen Handexsikkator.

Die vor der Ausführung der Wägung notwendige Wartezeit kann wesentlich dadurch abgekürzt werden, daß man nach einigen Minuten durch Übertragen des Tiegels auf einen zweiten, abgekühlten Kupferblock die Abkühlungsgeschwindigkeit steigert. Bei diesem Vorgang ist es möglich, nach längstens 10 Minuten an die Wägung zu schreiten. Die Übertragung des Tiegels auf die Wage hat immer derart zu erfolgen, daß man Tiegel samt Kupferblock neben die linke Wagschale setzt und ersteren, nachdem er wieder

Fig. 26. Das „Federchen". (Natürl. Größe.)

mittels der Platinspitzenpinzette mit der linken Hand mit einem Griff um die Mitte erfaßt worden ist, auf die Wagschale stellt. Bei den ersten Versuchen wird dem Anfänger der Tiegel vielleicht umfallen, nach kurzer Übung ist aber dieser Handgriff leicht zu beherrschen.

Bevor man an die Wägung schreitet, vergesse man nicht, den Kupferblock aus der Wage zu entfernen, denn auch geringfügige Temperaturunterschiede dieser Metallmasse von verhältnismäßig großer Wärmekapazität gegenüber dem übrigen Teil des Wageninnern können eine Nullpunktsverschiebung bewirken.

Den gewogenen Tiegel bringt man wieder auf den Kupferblock, diesen in den Exsikkator und überträgt ihn darin zur Stelle, wo der gewonnene Baryumsulfatniederschlag abgesaugt werden soll. Zu diesem Zwecke entfernt man vom Tiegel außer dem Deckel auch die Bodenkappe, indem man sehr zart anfaßt, setzt ihn in die zuvor feucht gemachte Kautschukmanschette der Absaugvorrichtung und bringt einen Tropfen destillierten Wassers in sein Inneres, worauf erst durch Ansaugen am Schlauch bei geöffnetem Quetschhahn und nach darauffolgender Schließung dieses ein haltbares Vakuum erzielt werden kann; denn die nichtbefeuchtete Filterschicht gestattet der Luft ungehinderten Durchtritt.

Für die Überführung des Baryumsulfatniederschlages aus der Schale in den Mikro-Neubauertiegel ist ein kleines Instrument unentbehrlich, welches ich schon in der ersten Publikation beschrieben habe. Es ist das „Federchen" (Fig. 26). Dasselbe besteht aus einer 1, höchstens 1,5 mm im äußeren Durchmesser messenden Glaskapillare von etwa 120—150 mm Länge, in deren offenes Ende eine kleine Vogelfeder eingekittet ist. Nach längerem Suchen fand ich als geeignetstes Material die kleinen Schnepfenfedern, welche insofern wohl bekannt sind, als sie einerseits bei den Jägern als Hutschmuck beliebt sind, anderseits von den Malern als Malinstrumente für bestimmte Zwecke Verwendung finden. Sie zeichnen sich durch große Widerstandsfähigkeit und Steifheit einerseits und anderseits durch eine Form aus, welche keinerlei nachträglicher

Korrektur mit der Schere bedarf. Bei vorhandener Auswahl bevorzuge man die kleineren Exemplare. Zum Einkitten des Federchens benutzt man den zum Verschließen der Absorptionsapparate bei der C-H-Bestimmung beschriebenen Glaskitt, von dem man ein Stück an das offene Ende der Kapillare anklebt und durch Erwärmen derselben auf einem vorgewärmten Metallteil (ja nicht in der Flamme!) zum Schmelzen bringt; dabei tritt ein Teil des geschmolzenen Kittes in das Innere der Kapillare ein. Nun schiebt man unter beständigem Warmhalten ihres Endes langsam die Federpose des Schnepfenfederchens ein. Bei unrichtiger Ausführung entsteht zwischen der Glaswand der Kapillare und der darin steckenden Federpose ein Hohlraum, der Niederschlaganteilen Aufenthalt bieten könnte. Den überschüssigen, außen anhaftenden Kitt entfernt man noch in der Wärme mechanisch und wäscht dann das Federchen der Reihe nach kurz in Benzol, hierauf in Alkohol und schließlich mit etwas ammoniakalischem Seifenwasser durch vorsichtiges Reiben zwischen den Fingern. Zum Schutze wird es stets in einem verkorkten Reagenzglase aufbewahrt.

Der Baryumsulfatniederschlag hat sich in der Platinschale beim Stehen zu Boden gesetzt. Um ihn auf die Filterschicht zu bringen, erfaßt man die Schale mit der Linken, mit der anderen das zuvor mit Alkohol und Wasser gut abgespülte Federchen und läßt bei vertikaler Haltung dieses über der Mitte der oberen Tiegelöffnung, ohne den Niederschlag aufzurühren, den flüssigen Inhalt der Schale am Federchen entlang in den Tiegel fließen, bis er voll ist, und erst wenn diese Füllung durchfiltriert ist, nimmt man die weiteren Füllungen vor. Für diese immerhin etwas heikeln Operationen sind folgende Ratschläge zu beachten: 1. Ist es von Vorteil, den Rand der Platinschale an der Stelle, an der man ausgießt (es muß nicht gerade ein Schnabel sein), mit dem Finger einzureiben, den man an der Kopfhaut oder an den Nasenflügeln eingefettet hat. 2. Während des Aufgießens beide Ellbogen fest an den Körper gedrückt zu halten, damit Schalenrand und Federchen stets über der Mitte der oberen Tiegelöffnung miteinander in Berührung bleiben, und 3. mit der Spitze des Federchens das Flüssigkeitsniveau im Tiegel nicht zu berühren, weil in diesem Falle schon im Tiegel befindlicher Niederschlag wieder am Federchen in die Höhe kriechen würde. Nachdem so das Flüssige entfernt worden ist,

spritzt man in dünnem Strahl auf die Ränder der Schale etwas Wasser (1—2 ccm) und rührt mit der Spitze des Federchens den Niederschlag auf, um ihn sofort in den leeren Tiegel überzufüllen. Nach neuerlichem Abspritzen der Innenfläche der Schale vom Rande her reibt man diese mit dem Federchen allseits vom Rande gegen das Zentrum zu ab und füllt wieder in den leer gewordenen Tiegel. Nun spritzt man mit feinem Strahl in einem Zug die ganze Peripherie des Innenrandes der Platinschale mit Alkohol ab und führt die gesammelte Flüssigkeit wieder mit Hilfe des vertikal gehaltenen Federchens in den Innenraum des Tiegels. Nach dem Alkohol wiederholt man dieses Abspritzen des Innenrandes mit einem feinen Wasserstrahl und unterstützt die Loslösung der letzten unsichtbaren Niederschlagsteilchen durch Reiben mit dem Federchen. Die geschilderte Reinigung des Schaleninneren mit Alkohol und Wasser wiederholt man mindestens noch einmal. Bei einiger Übung wird man nach zweimaliger Anwendung der Oberflächenspannung zwischen Alkohol und Wasser schon die letzten Niederschlagsreste aus der Schale herausgebracht haben. Der Anfänger wird dazu etwas längere Zeit brauchen. Immer aber hat als letzte Waschflüssigkeit das Wasser zu gelten; denn bleibt der Niederschlag und die Filterschicht vom Alkohol feucht, so kann es bei nachträglicher Erwärmung zu heftigem Verspritzen des Niederschlages und vielleicht sogar zu einer Schädigung der Filterschicht kommen.

Nun entfernt man den Tiegel mit sanftem Griff aus der Kautschukmanschette, wischt ihn äußerlich mit einem reinen Tuch oberflächlich ab, versieht ihn mit Bodenkappe und Deckel und stellt ihn, wie schon früher geschildert, auf den großen Platindeckel, um ihn dort einmal unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis zu dunkler Rotglut zu erhitzen. Nach erfolgter Abkühlung und nach Entfernung von Deckel und Kappe wird er wieder in die zuvor befeuchtete Kautschukmanschette gesteckt und nach Anfüllung seines Inneren mit Wasser unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure ein verminderter Druck im Kolben durch Ansaugen mit dem Munde hergestellt. Nachdem alles abgetropft ist, füllt man ihn nochmals mit Wasser, vielleicht noch ein drittes Mal, worauf er in der schon geschilderten Weise auf die Platinunterlage mit Deckel und Kappe übertragen und unter vorsichtigem Anwärmen bis zur dunkeln Rotglut erhitzt wird.

Diese beiden letzteren Maßnahmen sind, wie ich schon in den letzten Monaten des Jahres 1910 in Innsbruck zuerst feststellte, unbedingt notwendig und zwar, weil die Entfernung des vom Baryumsulfatniederschlage mitgerissenen Baryumchlorids erst nach erfolgtem Glühen mühelos durch Waschen gelingt, und ferner darf, wie ich schon damals feststellen konnte, das Glühen des Tiegels niemals über offener Flamme, sondern immer nur über einer dickeren Platinunterlage erfolgen, weil die dünnen Wände des Tiegels im glühenden Zustande für die reduzierenden Gase auch der entleuchteten Bunsenflamme in so hohem Maße durchlässig sind, daß es dabei zur Reduktion von Baryumsulfat zu Baryumsulfid kommt, das beim Waschen in Lösung geht und dadurch einen Verlust verursacht.

Den geglühten Tiegel überträgt man in der schon früher geschilderten Weise zur Wage und bringt ihn nach abgelaufener Abkühlungszeit zur Wägung. Zur Kontrolle ist es empfehlenswert, den Tiegel nach erfolgter Wägung nochmals zu waschen, zu glühen und zu wägen. Erfahrungsgemäß bedingt dies bei reinem Baryumsulfat einen Gewichtsverlust von nur 0 · 005 mg, bei Verwendung von größeren Mengen Waschwasser höchstens 0,01 mg. Es ist aus diesen Gründen überflüssig, die Wägung des Baryumsulfatniederschlages genauer auszuführen als auf 0,005 mg.

Bestimmung des Schwefels durch Titration in stickstoff- und halogenfreien Substanzen.

Besonders einfach gestaltet sich die Schwefelbestimmung bei stickstoff- und halogenfreien Substanzen, und es ist nur zu bedauern, daß es bisher nicht möglich war, dieses Verfahren trotz mehrfacher Versuche so auszubauen, daß es auch bei halogen- und stickstoffhaltigen Körpern anwendbar wäre. Für die Durchführung des Verfahrens ist es wichtig, daß die Perhydrollösung neutral reagiert. Meine Erfahrungen gehen dahin, daß Mercksches Perhydrol, einer frischen Flasche entnommen, gegen Methylrot als Indikator neutral reagiert. Nach mehreren Wochen und Monaten macht sich hingegen saure Reaktion geltend, und daher hat man bei Ausführung der Schwefelbestimmung durch Titration die verdünnte Perhydrollösung (1 : 5), die in das Perlenrohr aufgesaugt werden soll, vor dem Aufsaugen in dem weiten

Reagenzglase mit einer Spur neutralen Indikators (siehe Seite 102) zu versehen und mit der entsprechenden Lauge tropfenweise bis auf „Kanariengelb" als Neutralpunkt einzustellen.

Nach erfolgter Verbrennung spült man das Rohr in der ebenfalls schon geschilderten Weise durch zwei- oder dreimaliges Füllen des Raumes, in dem sich die Perlen befinden, mit reinem Wasser aus und sammelt in diesem Falle die Waschwässer in einem Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas, worauf sofort die Titration bis zur Erreichung des Neutralpunktes = „Kanariengelb" mit der entsprechenden Lauge erfolgen kann. Bei der Titration hat man sowie bei allen Titrationen, die unter Verwendung von Methylrot als Indikator ausgeführt werden, zu beachten, daß dieser Indikator die Erscheinung der „Nachrötung" zeigt. Man hat daher den Stand der Bürette erst dann abzulesen, wenn der erreichte kanariengelbe Farbenton auch noch nach zwei Minuten bestehen bleibt. Der Einfachheit und Bequemlichkeit wegen bedienen wir uns zur Ausführung der titrimetrischen Schwefelbestimmungen der bei der Mikro-Kjeldahlmethode ausführlich besprochenen $^1/_{70}$ n-NaOH-Lösung.

Einige Analysenbeispiele.

a) Halogenbestimmungen.

Tribromphenol:

5,040 mg : 8,545 mg AgBr = 72,15% Br.
Ber.: 72,27% Br.

Trichlordinitrobenzol:

6,558 mg : 10,41 mg AgCl = 39,27% Cl.
Ber.: 39,19% Cl.

2-Chloranthrachinon-5-Karbonsäure:

6,618 mg : 3,34 mg AgCl = 12,48% Cl.
Ber.: 12,38% Cl.

7-Chlor-1,9-Benzanthron:

7,739 mg : 4,22 mg AgCl = 13,49% Cl.
Ber.: 13,40% Cl.

b) Schwefelbestimmungen.

Gewichtsanalytisch:

Sulfonal:

6,185 mg : 12,745 mg $BaSO_4$ = 28,31% S.
Ber.: 28,10% S.

Trional:

6,148 mg : 11,925 mg $BaSO_4$ = 26,65% S.
Ber.: 26,48% S.

Sulfanilsäure:

5,680 mg : 7,60 mg $BaSO_4$ = 18,38% S.
Ber.: 18,25% S.

Maßanalytisch:

Sulfonal:

5,103 mg : 6,27 ccm $^1/_{70}$ n-NaOH = 28,15% S.
Ber.: 28,10% S.

Dithiohydrochinon : $(C_6H_4(SH)_2)$:

5,492 mg : 10,83 ccm $^1/_{70}$ n-NaOH = 45,16% S.
Ber.: 45,11% S.

Methylmerkapto-1-di-(acetylmerkapto)-2-4-benzol $(C_6H_3 \cdot SCH_3 \cdot (SCOCH_3)_2)$:

5,363 mg : 8,28 ccm $^1/_{70}$ n-NaOH = 35,36% S.
Ber.: 35,33% S.

Die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Substanzmengen nach dem Prinzip von Carius.

Obwohl das früher besprochene Verfahren der Bestimmung dieser Elemente unbedingt den Vorzug verdient, so will ich hier nur der Vollständigkeit halber auch dieses Verfahrens gedenken. Das Abwägen der Substanz erfolgt in 1—1,5 mm weiten, 30 mm langen, beiderseits offenen Kapillaren. Die Wägung der leeren Kapillare sowohl wie die der mit Substanz beschickten erfolgt in horizontaler Lage auf einem Aluminiumdrahtbänkchen. Durch Aufstoßen der leeren, gewogenen Kapillare in die auf einem Uhrglas befindliche Substanz gelingt es, diese in einer Länge von 2—4 mm hineinzupressen. Wenn nötig, schiebt man mit einem streng in die Kapillare passenden Glasfaden nach, um für mehr Substanz Raum zu schaffen. Das gefüllte Ende der Kapillare wird vor der Wägung sorgfältig abgepinselt und abgewischt, damit während der Wägung kein Verlust stattfindet. Auch empfiehlt es sich dabei, das gefüllte Ende der Kapillare über den Rand der Wagschale vorragen zu lassen.

Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt in kleinen Bombenröhren aus Weichglas von etwa 10 mm im äußeren Durchmesser und 200 mm Länge. Diese beschickt man bei Halogenbestimmungen mit einem hanfkorngroßen Stück Silbernitrat, bei Schwefelbestimmungen mit einem ebenso großen Stück Baryumchlorid, dann mit der in der Kapillare gewogenen Substanz und endlich mit 0,5—1 ccm konzentrierter Salpetersäure, die man an der Wand herunterlaufen läßt, um etwa Hängengebliebenes herunterzuschwemmen. Durch Herstellung einer dickwandigen langen Kapillare, was bei dieser kleinen Röhrendimension besonders leicht gelingt, schließt man das offene Ende der Bombe und läßt diese Stelle in der rußenden Flamme auskühlen. Die Erhitzung kann natürlich in jedem beliebigen Bombenofen erfolgen. Für die in Rede stehenden Röhrendimensionen hat mir der schon öfter genannte Mechaniker am Innsbrucker physiologischen Institut, Franz X. Eigner, einen sehr empfehlenswerten kleinen Bombenofen gebaut. Seine Vorzüge bestehen darin, daß die erforderliche Temperatur nicht nur rasch erreicht wird, sondern nach erfolgter Zersetzung auch die Abkühlung rasch erfolgt. Ganz besonders eignet sich dieser Apparat auch zu präparativen orientierenden Versuchen in Einschlußröhren.

Nach dem Auskühlen öffnet man die Kapillare der Bombe am besten durch Abschneiden ihrer Spitze mit dem Glasmesser. Nachdem sie äußerlich sorgfältig gereinigt worden ist, schneidet man sie in zwei Dritteilen ihrer Höhe mit dem Glasmesser an, wischt nochmals zur Entfernung der Glassplitter diese Stelle sorgfältig ab und berührt sie mit einem glühenden Glastropfen. Geschieht dies, während die Bombe stark schräg etwa in einer Schale liegt, so wird dadurch das Hineinfallen von Glassplittern vermieden. Das Ausspülen des abgesprengten Oberteiles nimmt man mit heißem Wasser vor, indem man ihn mit der Kapillare nach unten in den offenen Unterteil der Bombe steckt, der in einem Reagenzglasgestell dabei seinen Platz findet. Nach Entfernung des Oberteiles gießt man den Inhalt des Bombenunterteiles in eine reine Glasschale von etwa 70 ccm Inhalt und spült mit einem feinen aufwärts gerichteten Wasserstrahl das Innere desselben vollkommen aus. Mit den gebildeten Niederschlägen fällt auch die Kapillare in die Schale, die mit der reinen Platinspitzenpinzette erfaßt und sowohl innen als außen sorgfältig über der Abdampfschale in

Wasser abgespült wird. Im Notfalle hat man sich natürlich des Federchens zu bedienen.

Bei Halogenbestimmungen wird man den Niederschlag in der auf Seite 120 beschriebenen Weise mit Hilfe des Hebers und unter Benutzung der dort beschriebenen Oberflächenspannungserscheinung zwischen alkoholischen und wässerigen Lösungen auf die Filterschicht eines Filterröhrchens bringen. Bei Schwefelbestimmungen ist es notwendig, den Schaleninhalt nach Zusatz von etwas Salzsäure völlig abzudampfen und dies nach neuerlichem Salzsäurenzusatz zu wiederholen, um die Salpetersäure völlig zu entfernen. Das Aufsammeln und die Wägung des Niederschlages erfolgt auch hier in der schon besprochenen Weise im Mikro-Neubauertiegel.

VII. Die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen.

(Bearbeitet von Dr. Hans Lieb.)

Die Ausarbeitung einer mikroanalytischen Methode zur Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen konnte insofern mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden, als die Vorbedingungen für das Gelingen schon geschaffen waren. Durch v. Lorenz war ein einwandfreies Verfahren der Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln und Ackererden ausgearbeitet worden, das auf der direkten Wägung des Ammonium-Phosphormolybdatniederschlages beruht und von ihm als „Methode der Äthertrocknung des Ammonium-Phosphormolybdates“ bezeichnet wurde[1]).

Bei dieser Methode sind die Verhältnisse dadurch ganz besonders günstig, daß Niederschläge zur Wägung kommen, die das dreißigfache Gewicht des darin enthaltenen Phosphorpentoxydes oder das achtundsechzigfache Gewicht des Phosphors haben. Die Wägung des Niederschlages hat daher niemals genauer als auf höchstens 0,05 mg zu erfolgen, da bei einer Einwage von 5 mg sogar eine Gewichtsdifferenz von 0,1 mg nur einen Unterschied von 0,04% im Phosphorgehalt bedingt. Wenn

[1]) Die landwirtschaftliche Versuchsstation (1901), S. 183—200. Referat: Zeitschrift für analytische Chemie 46 (1907), S. 192. Ausführliche Beschreibung: Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 161.

auch die Zusammensetzung des gelben Ammonium-Phosphormolybdatniederschlages nicht genau bekannt ist, erhält man doch, wie v. Lorenz experimentell nachwies, bei Anwendung annähernd gleicher Mengen von Reagenzien und gleicher Arbeitsweise immer Niederschläge von gleicher Zusammensetzung, so daß man einen leicht zu ermittelnden empirischen Faktor, den Phosphorfaktor, in Anwendung bringen kann.

Für das Sammeln und Wägen des Niederschlages war ebenfalls schon ein sehr bequemes, ausgezeichnetes Apparatchen geschaffen, das „Halogenfilterröhrchen" von Pregl, das auch hier in Verbindung mit der automatischen Absaugvorrichtung in vollendeter Weise seinen Zweck erfüllt.

Es mußte also noch ein einfaches Verfahren zur Oxydation der organischen Substanz und Überführung des Phosphors in Phosphorsäure ausfindig gemacht werden. Von den vielen in der Literatur beschriebenen Verfahren dürften wohl fast alle mehr oder weniger gut brauchbar sein und je nach der Art der Substanz auch benutzt werden können, besonders aber die Methoden, die auf Schmelzen oder Erhitzen der Verbindung mit oxydierenden Zusätzen beruhen.

Für die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors in den wenigen Substanzen, die für die Ausarbeitung der Methode in absolut reiner Form zur Verfügung standen, erwies es sich als vollkommen ausreichend, die Substanz im Platinschiffchen mit Soda und Salpeter zu mischen, zu überschichten und hierauf im Sauerstoffstrom zu erhitzen.

Zur Ermittlung des Phosphorsäurefaktors wählt man Salze mit genau bekanntem Phosphorsäuregehalt. Lorenz verwendete hierfür das primäre Ammoniumphosphat $(NH_4)H_2PO_4$ und das primäre Kaliumphosphat KH_2PO_4. „Diese beiden Salze kristallisieren wasserfrei, können durch Umkristallisieren völlig rein erhalten und dann beliebig lang bei 110° getrocknet werden."

Für die folgenden Versuche wurde das sekundäre Natriumammoniumphosphat $(NH_4)NaHPO_4 . 4\,H_2O$ (209,31) mit 33,92% P_2O_5 genommen, das allerdings mit Kristallwasser kristallisiert, aber doch auch durch mehrmaliges Umkristallisieren rein erhalten werden kann. Unter den später angeführten Arbeitsbedingungen wurde in einer Reihe von Analysen ein etwas höherer Phosphorsäurefaktor ermittelt als der von Lorenz mit 0,03295 angegebene.

Als Beleg sei folgende Reihe von Analysen angeführt, wobei Phosphorpentoxydmengen gewählt wurden, wie sie auch im Ernstfalle bei der Analyse organischer Substanzen in Betracht kommen.

Angewandte Menge $(NH_4)NaHPO_4 \cdot 4H_2O$ in Milligrammen	Entsprechende Menge P_2O_5 in Milligrammen	Erhaltene Menge Ammoniumphosphormolybdat i. Milligrammen	Daraus berechnete Prozente P_2O_5 im gelben Niederschlage
2,595	0,8803	26,42	3,332
3,643	1,236	37,11	3,330
3,700	1,255	37,74	3,326
4,837	1,641	49,43	3,319
5,052	1,705	51,48	3,311
6,562	2,226	66,70	3,337

Das arithmetische Mittel aus den sechs Zahlen der letzten Kolonne beträgt 3,3260, eine Zahl, die den Prozentgehalt von P_2O_5 im Ammoniumphosphormolybdatniederschlag angibt. Somit muß als Phosphorsäurefaktor 0,03326 angenommen werden und entsprechend als Phosphorfaktor 0,014524; das ist jene Zahl, mit welcher das Gewicht des erhaltenen gelben Niederschlages multipliziert werden muß, um das Gewicht der in der Analysensubstanz vorhandenen Phosphormenge zu erhalten. Die Richtigkeit dieses Faktors findet noch eine Stütze in den Analysen zweier absolut reiner phosphorhaltiger organischer Präparate, die am Schlusse als Beleganalysen angeführt werden.

Aus der Berechnung dieses Faktors ergibt sich, daß der mit Äther und im Vakuum getrocknete Phosphormolybdatniederschlag annähernd der Zusammensetzung $(NH_4)_3PO_4 \cdot 14\,MoO_3$ entspricht, daß aber ein ganz geringer Teil desselben in Lösung bleibt. Der ungewöhnliche Umstand, daß in diesem Falle ein Niederschlag zur Wägung gebracht wird, der rund 69 mal schwerer ist als das zu bestimmende Element, erfordert den Gebrauch der mikrochemischen Wage nur für die Abwägung der zu analysierenden Substanz, während für die Ermittlung des Gewichtes des gelben Niederschlages jede analytische Wage vollkommen ausreicht, die eine Genauigkeit von 0,1 mg zuläßt.

Die für die Ausführung einer Bestimmung erforderlichen Reagenzien wurden genau nach der Lorenzschen Vorschrift hergestellt, mögen aber trotzdem hier Erwähnung finden[1]).

[1]) Ausführliche Beschreibung: Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 168.

1. Sulfat-Molybdänreagens: 50 g Ammoniumsulfat werden mit 500 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 in einem Literkolben übergossen und in Lösung gebracht. Ferner übergießt man 150 g zerkleinertes Ammoniummolybdat in einer Porzellanschale mit 400 ccm siedendheißem Wasser und rührt bis zur völligen Lösung um. Die Lösung spült man mit wenig Wasser in einen Kolben, kühlt auf Zimmertemperatur ab und gießt sie in dünnem Strahl unter Umrühren in die ammoniumsulfathaltige Salpetersäure, füllt zum Liter auf, läßt die Lösung zwei Tage stehen, filtriert und bringt das fertige Reagens in eine Flasche aus braunem Glas, welche wohlverschlossen an einem dunklen und kühlen Ort aufbewahrt wird.

2. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure: Man gießt 30 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 zu einem Liter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,19—1,21. Diese erhält man durch Vermischen von 357 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 mit 500 ccm Wasser.

3. Zweiprozentige wässerige Lösung von reinem Ammoniumnitrat. Wenn die Lösung nicht schon schwach sauer reagiert, ist sie mit einigen Tropfen Salpetersäure pro Liter anzusäuern.

4. Alkohol von 90—95 Vol.-Prozenten: Er soll beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und nicht alkalisch reagieren.

5. Äther: Er darf beim Abdunsten keinen Rückstand hinterlassen, nicht alkalisch reagieren, weder alkohol- noch zu wasserhaltig sein. Es sollen vielmehr 150 ccm Äther imstande sein, ein Kubikzentimeter Wasser bei Zimmertemperatur noch vollständig und klar zu lösen.

6. Azetonum purissimum des Handels. Es muß neutral reagieren, keine über 60° siedenden Anteile enthalten und frei von Aldehyd sein. Es ist in braunen Glasflaschen aufzubewahren.

7. Reinste fein gepulverte kalzinierte Soda und reinstes fein gepulvertes Kaliumnitrat im Mischungsverhältnis 1 : 1.

Das Erhitzen im Sauerstoffstrom erfolgt in einem etwa 15 cm langen Jenaer Verbrennungsrohr, von dem das eine Ende zu einer weiten Kapillare ausgezogen und rechtwinkelig nach aufwärts gebogen ist. Für eine Bestimmung wägt man in der Regel 2—5 mg der zu analysierenden Substanz in ein Platin-

schiffchen, wie es für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung in Verwendung steht, gibt einen Überschuß des feingepulverten Soda-Salpetergemisches dazu, mischt mit einem kurzen Platindraht mit Öse, den man schließlich ins Schiffchen legt, vorsichtig durch und überdeckt mit dem Oxydationsgemisch. Nachdem man das Schiffchen ins Verbrennungsrohr eingeführt und einen langsamen Sauerstoffstrom eingeschaltet hat, beginnt man vorsichtig zu erhitzen, indem man den Brenner von vorne nach rückwärts entgegen der Richtung des Gasstromes verschiebt.

Sobald die Hauptreaktion vorüber ist, erhitzt man mit der vollen, rauschenden Bunsenflamme einige Minuten die Stelle des Rohres, an der sich das Schiffchen befindet, und läßt dann im Sauerstoffstrom erkalten. Das Schiffchen wird in einer kleinen Eprouvette mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und die Lösung durch ein Filter in das zuvor mit Schwefelchromsäure sorgfältig gereinigte Fällungsgefäß filtriert, einer dickwandigen weiten Eprouvette, wie sie bei der Mikro-Halogenbestimmung verwendet wird. Falls Teilchen der Schmelze beim Erhitzen im Verbrennungsrohr verspritzt sind, wird auch dieses mit heißer verdünnter Salpetersäure ausgespült. Aus diesem Grunde ist der verjüngte Teil des Verbrennungsrohres rechtwinkelig abgebogen; denn bei schiefer Haltung desselben gelingt es leicht, die verspritzten Anteile in Lösung zu bringen und die erhaltene Lösung hernach durch die Kapillare austropfen zu lassen. Das klare Filtrat wird nun mit 2 ccm schwefelsäurehaltiger Salpetersäure versetzt, wenn nötig durch Zusatz von Wasser auf etwa 15 ccm ergänzt und im siedenden Wasserbade erhitzt. Die heiße Lösung schwenkt man kräftig um, gießt in die Mitte derselben 15 ccm Sulfat-Molybdänreagens, stellt das Gefäß auf drei Minuten ruhig hin und schwenkt nun wieder eine halbe Minute lang um. Dann läßt man mindestens eine Stunde lang den Niederschlag sich absetzen und schreitet erst jetzt ans Absaugen. Hierfür hat man schon früher das Filterröhrchen gereinigt und getrocknet, indem man zuerst etwa auf dem Filter befindlichen Ammoniumphosphormolybdatniederschlag durch Ammoniak in Lösung bringt, mit Wasser, heißer verdünnter Salpetersäure und wieder mit Wasser nachwäscht, schließlich das Wasser durch Alkohol und Äther oder durch Azeton verdrängt. Das Filterröhrchen stellt man nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und trockenem

Rehleder auf mindestens eine halbe Stunde in einen Exsikkator ohne Trocknungsmittel, der soweit evakuiert wird, wie man es mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe erreicht; jedenfalls soll der Barometerstand weniger als 150 mm betragen. Das Verschwinden des Äther-, bzw. Azetongeruches gibt einen Anhalt dafür, daß das aus dem Vakuum genommene Röhrchen für die Wägung bereit ist[1]).

Unmittelbar vor dem Absaugen wird das Filterröhrchen aus dem Exsikkator genommen, sofort auf die Wage gelegt und nun die Zeit genau notiert, die zwischen der Entnahme aus dem Exsikkator und der endgültigen Wägung verstreicht, was zweckmäßig in fünf Minuten geschehen kann. Diese Bedingungen müssen natürlich bei der Wägung des Niederschlages auch genau eingehalten werden. Dadurch kürzt man die Arbeitszeit bedeutend ab, da man sonst bis zur Gewichtskonstanz des Filterröhrchens wegen der Hygroskopizität der Asbestschicht 30 Minuten warten müßte. Auch wegen der geringen Hygroskopizität des gelben Niederschlages ist ein rasches Arbeiten vorteilhaft.

Das Absaugen des Niederschlages in das Filterröhrchen erfolgt mit der automatischen Vorrichtung, wie sie zum Absaugen des Halogensilberniederschlages in Gebrauch ist. Man wäscht, nachdem man zuerst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abgesaugt hat, den Niederschlag mit der 2proz. Ammoniumnitratlösung in der Eprouvette und bringt ihn erst dann auf das Filter, benutzt zur Entfernung der letzten Anteile des Niederschlages von den Wänden des Fällungsgefäßes abwechselnd 95proz. Alkohol und Ammoniumnitratlösung, füllt schließlich das Röhrchen einmal mit Alkohol und zur Verdrängung des Alkohols zweimal mit Äther oder Azeton. Hierauf wird das Filterröhrchen mit einem feuchten Flanellstück und einem trockenen Rehlederläppchen abgewischt und in den Exsikkator gebracht, der, wie schon erwähnt, keine Trocknungsmittel enthalten darf. Nach halbstündigem Trocknen im luftverdünnten Raum wird wieder unter denselben Bedingungen gewogen wie bei der Anfangswägung. Es sei hier nochmals erwähnt, daß diese Wägungen des Niederschlages auf einer gewöhnlichen analytischen Wage, die eine Genauigkeit

[1]) Nach Neubauer und Lücker, Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 164 ist Azeton zur Verdrängung der letzten Wasseranteile dem Äther vorzuziehen.

von einem Zehntel Milligramm zuläßt, ohne Beeinträchtigung der Richtigkeit des Resultates vorgenommen werden können, weil hier der ungewöhnliche Fall vorliegt, daß für die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors schon die in der Makroanalyse erforderliche Genauigkeit für die Wägung des Molybdatniederschlages vollkommen ausreicht.

Diese Methode der Phosphorbestimmung ist an Einfachheit, Genauigkeit und Schnelligkeit in der Ausführung wohl allen anderen überlegen. Eine Bestimmung erfordert kaum mehr als 45 Minuten Arbeitszeit und die Analysenresultate stimmen bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen innerhalb eines Zehntel Prozentes überein. Die einzige Schwierigkeit für die Ausarbeitung lag nicht auf experimentellem Gebiete, sondern vielmehr darin, daß es nicht leicht war, einwandfrei reine Körper zum Gegenstand der Untersuchung zu machen.

Auch für Arsenbestimmungen wird die Methode ohne Schwierigkeit angewendet werden können, sofern sich das Arsen der organischen Substanz durch oxydierende Schmelzen leicht in Arsensäure überführen läßt.

Von den zur Untersuchung herangezogenen Verbindungen mögen mehrere Analysen zweier absolut reiner Präparate angeführt werden, von welchen das eine Se. Exz. Herr Geheimrat Emil Fischer in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle Dank gesagt sei.

a) Diphtaloylphosphorsäureester:

1. 5,952 mg : 36,08 mg Ammoniumphosphormolybdat.
2. 5,165 mg : 31,60 mg ,,
3. 1,408 mg : 8,55 mg ,,

$C_{20}H_{13}PO_4$ (348,1) Ber.: P = 8,91%.
Gef.: P = 8,81%; 8,89%; 8,82%.

b) Theophyllinglukosidphosphorsäure:

1. 5,645 mg : 27,17 mg Ammoniumphosphormolybdat.
2. 5,525 mg : 26,16 mg ,,

$C_{13}H_{16}O_7N_4PO_2H + 2\,H_2O$ (440,21) Ber.: P = 7,04%.
Gef.: P = 6,99%; 6,88%.

VIII. Die Bestimmung von Metallen in Salzen.

Diese Bestimmung gehört wohl zu den allereinfachsten mikroanalytischen Bestimmungen, sobald es sich um Gold-, Silber- oder Platin-, ferner Kupfer- und Eisensalze handelt. Man wird diese Bestimmungen wohl kaum je für sich allein ausführen, sondern stets den Schiffchenrückstand nach durchgeführter Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, Halogen- oder Schwefelbestimmung durch Zurückwägen ermitteln. Was die Genauigkeit dieser Bestimmungen anlangt, so sei bemerkt, daß dieselben außerordentlich präzise ausfallen, sobald es sich nicht um die gleichzeitige Anwesenheit von Halogenen handelt. In letzterem Falle findet man insbesondere bei Platinsalzen etwas niedrige Platinwerte, weil die Halogenverbindungen des Platins, zu deren Bildung es intermediär kommen kann, in der Hitze flüchtig sind. Die Bestimmung von Kalium, Natrium, Magnesium, Kalzium, Baryum und Kobalt wurde in meinem Innsbrucker Institut im Verein mit Herrn Privatdozenten Dr. Johann Dubsky in Zürich im Jahre 1912 an einer ganzen Reihe von derartigen Metallsalzen durchgeführt. Unser damaliges Verfahren bestand darin, daß das in einem Mikro-Platintiegel eingewogene Salz im Gewichte von einigen Milligrammen mit zwei kleinen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet wurde. Der Tiegel wurde hierauf auf eine größere Platinunterlage gestellt, mit dem dazugehörigen mitgewogenen Deckel bedeckt und auf dessen Mitte die entleuchtete Flamme eines Mikrobrenners gerichtet, die dadurch in schwache Rotglut versetzt wurde. Nach 10—15 Minuten wurde vorsichtig in den abgekühlten Tiegel hineingesehen, ob schon alle Schwefelsäure entfernt sei. Im letzteren Falle erfolgt die endgültige Verbrennung der abgeschiedenen Kohle durch vorsichtiges Erhitzen der Platinunterlage, auf der das Tiegelchen steht, durch einen Bunsenbrenner von unten. Nach erfolgter Verbrennung der Kohle ließen wir den Tiegel auskühlen. Bei Kalium- und Natriumsalzen ist es notwendig, ein hirsekorngroßes Körnchen Ammoniumkarbonat in das Tiegelchen fallen zu lassen, um durch nochmaliges Glühen die bekannte Umsetzung primärer Sulfate in sekundäre zu bewirken. In jedem Falle wird der abgekühlte Tiegel schließlich auf einen Kupferblock im Exsikkator gesetzt, an der Wage auf einen zweiten Kupferblock zwecks

rascherer Abkühlung übertragen und nach entsprechender Zeit gewogen.

In späterer Zeit habe ich mich mit Vorteil eines etwas geänderten Verfahrens zum Abrauchen der Schwefelsäure bedient. Es besteht darin, daß man mit einer größeren steifen Flamme eines Bunsen- oder noch besser eines Meckerbrenners, den man in der Hand hält, von oben her den Deckel des auf seiner Platinunterlage stehenden Mikrotiegels in Intervallen von etwa 3—5 Sekunden kurz berührt. Kaum sichtbare Wölkchen von Schwefelsäureschwaden sieht man in der Zwischenzeit aus dem Tiegel entweichen. Nach wenigen Minuten ist auf diese Weise alle Schwefelsäure abgetrieben und die weiteren Operationen erfolgen in der schon geschilderten Weise.

Nach letzterem Verfahren gelingt es auch dem Mindergeübten, eine korrekte Natriumbestimmung im Chlornatrium vom Beginne des Abrauchens bis zum errechneten Resultat in 10 Minuten zu vollenden. Nach diesem Verfahren hat auch Herr Dr. Sernagiotto aus Bologna in meiner Gegenwart mit der kleinsten Einwage, die jemals meinen mikroanalytischen Methoden zugemutet wurde, ein auf 0,2% korrekt stimmendes Resultat erhalten. Es handelte sich dabei um die Bestimmung des Natriums als Sulfat in 0,3 mg Natriumchlorid.

Größere Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung des Bleis, falls man das Abrauchen mit Schwefelsäure allein im Mikroplatintiegel besorgen will; denn in diesem Falle kommt es leicht durch die abgeschiedene Kohle an den trocken werdenden Stellen zur Reduktion, was unvermeidlicherweise einen Verlust und eine Schädigung des Tiegels herbeiführt. Diesen Fehler kann man dadurch vermeiden, daß man außer konzentrierter Schwefelsäure noch einen Tropfen konzentrierter Salpetersäure zur Zerstörung der organischen Substanz benützt und mit dem tropfenweisen Salpetersäurezusatz so lange fortfährt, solange sich der Rückstand noch dunkel zu färben anschickt. Schließlich wird die Schwefelsäure gänzlich verjagt und der Rückstand einmal vorsichtig von unten her erwärmt, worauf in der üblichen Weise die Wägung erfolgt.

Die Bestimmung des Chroms in Chromsalzen haben wir niemals im Mikroplatintiegel vorgenommen, sondern in ganz kleinen Porzellantiegelchen durch Glühen die restlose Zerstörung

alles Organischen herbeiführt und das Chrom als Chromoxyd gewogen. Diese Bestimmungen sind insofern etwas langwierig, als die Abkühlungsdauer dieser Tiegelchen bis zur erreichten Gewichtskonstanz mindestens eine halbe Stunde beträgt.

Einige Beispiele:

1,097 mg NaCl : 1,332 Na_2SO_4 = 39,32% Na gef.
39,34% Na ber.

3-5-Disulfobenzoesaures Kalium : $C_6H_3\begin{cases}COOH\\SO_3K\\SO_3K\end{cases} + H_2O$:

4,970 mg : 2,32 mg K_2SO_4 = 20,95% K.
Ber.: 20,80% K.

m-Benzol-disulfosaures Kalium $C_6H_4\begin{cases}SO_3K\\SO_3K\end{cases} + H_2O$:

6,060 mg : 3,165 mg K_2SO_4 = 23,43% K.
Ber : 23,54% K.

m-Brombenzolsulfosaures Barium $C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_3ba\end{cases}$:

8,360 mg : 3,235 mg $BaSO_4$ = 22,77% Ba.
Ber : 22,54% Ba.

IX. Die quantitative Mikroelektroanalyse.

Die Ausarbeitung dieser war durch eine in Österreich in Geltung stehende gesetzliche Bestimmung veranlaßt, daß Gemüsekonserven im Kilogramm nicht mehr als 55 mg Kupfer enthalten dürfen. Die Umständlichkeit und Langwierigkeit der Kupferbestimmung nach den im Codex alimentarius austriacus empfohlenen Methoden waren insbesondere für meinen Mitarbeiter Herrn Dr. Heinrich Poda, Oberinspektor der Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Innsbruck, der Grund, ein einfach und rasch ausführbares Verfahren der Kupferbestimmung ausfindig zu machen. Als solches wurde als das einfachste und bequemste das elektrolytische ins Auge gefaßt; gehört ja doch die elektrolytische Kupferbestimmung zu den einfachsten und sichersten analytischen Methoden.

Die Einhaltung der bekannten Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um eine rasche quantitative korrekte Abscheidung des

Kupfers auf der Kathode zu erzielen, hat sich wider Erwarten bei der Abscheidung minimalster Kupfermengen als weit einfacher erwiesen, als von vornherein anzunehmen war; denn an Stelle eines Rührers wurde die Flüssigkeit durch lebhaftes Sieden in Bewegung gehalten, wobei die Elektrolyse an und für sich eine wesentliche Beschleunigung erfährt, allerdings muß dafür die Unterbrechung des Prozesses erst nach vollständiger Abkühlung bei geschlossenem Stromkreis erfolgen, um zu verhindern, daß das abgeschiedene Kupfer von der sauerstoffhaltigen verdünnten Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht wird.

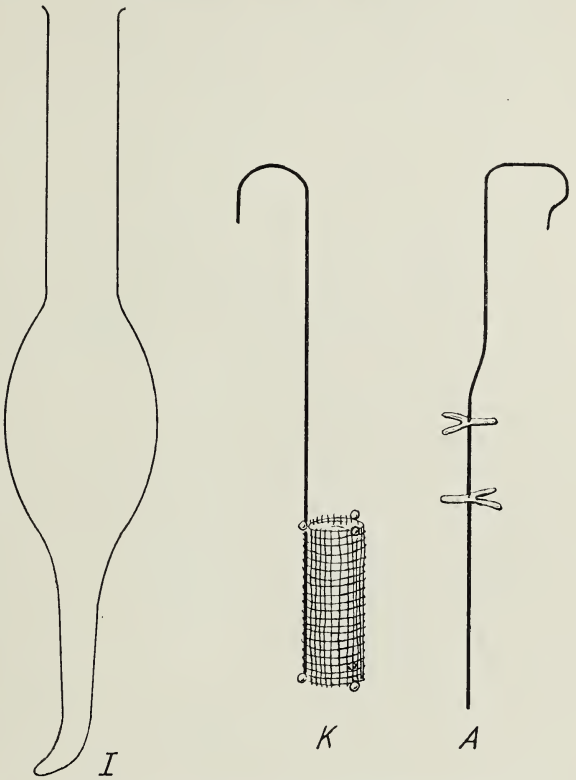


Fig. 27. Platinelektroden. (Natürl. Größe.)
K Netzkathode, *A* Anode, *I* Innenkühler.

Die analytische Brauchbarkeit des ausgebildeten Verfahrens läßt sich jederzeit dadurch erweisen, daß das Gewicht der auf der Kathode abgeschiedenen gewogenen Kupfermenge durch Stromwendung in Lösung gebracht und neuerlich wieder auf der Kathode abgeschieden, mit Sicherheit bis auf 0,002—0,005 mg reproduzierbar ist.

Der wichtigste Teil der für die Ausführung des Verfahrens notwendigen Erfordernisse sind wohl die beiden Elektroden. Als Kathode dient eine zylindrisch gestaltete Netzelektrode (Fig. 27 K) aus Platin mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 30 mm. An diese ist der Länge nach, wie aus der Figur

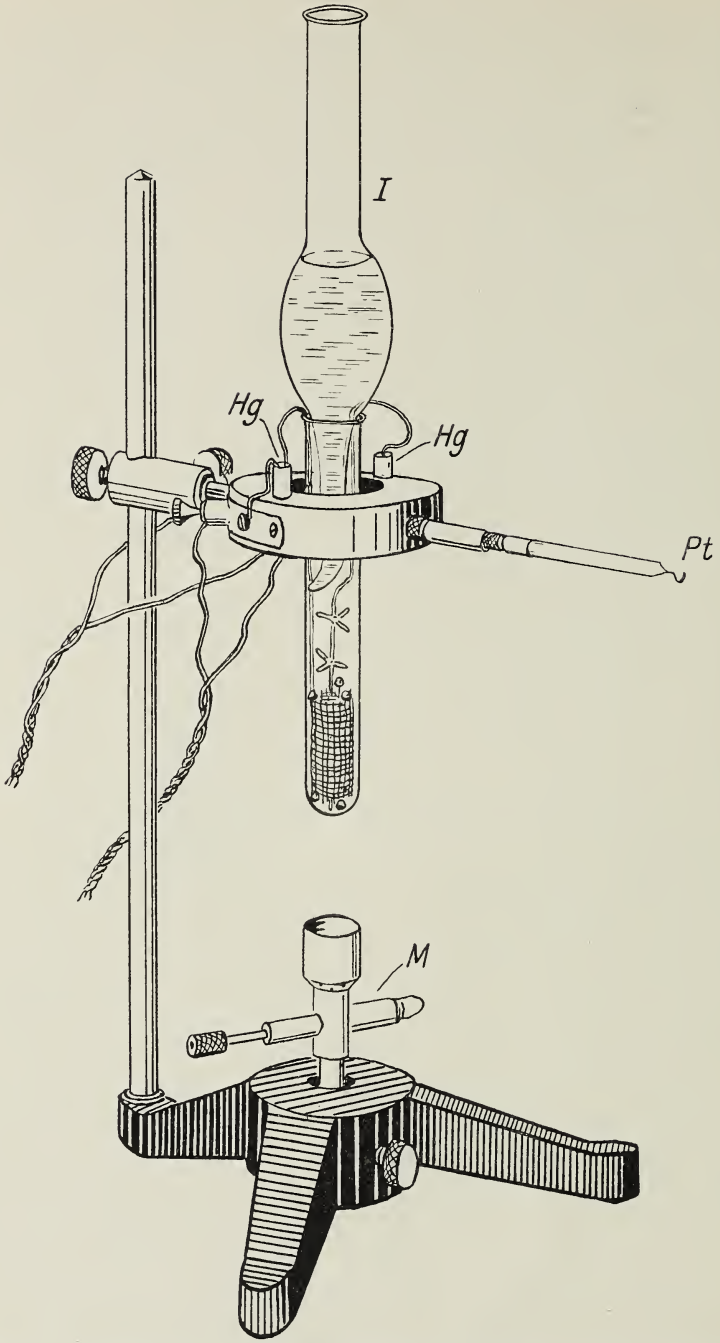


Fig. 28. Apparat zur Ausführung der elektroanalytischen Kupferbestimmung. ($^1/_2$ natürl. Größe.)
I Innenkühler, *Hg* Quecksilbernäpfchen, *Pt* Platinhäkchen, *M* Mikrobrenner.

hervorgeht, ein stärkerer Platindraht angeschweißt, der über ihr oberes Ende 100 mm vorragt. Um zu vermeiden, daß die Elektrode beim Herausziehen aus dem Elektrolysengefäß die Wand berührt, sind an ihrer oberen und unteren Kreisperipherie je drei Glastropfen von 1,5 mm Durchmesser angeschmolzen. Es ist bemerkenswert, daß sich für diesen Zweck sogenanntes Schmelzglas nicht geeignet gezeigt hat, weil dasselbe auch in diesen kleinen Quantitäten durch das Kochen während der Elektrolyse merklich in Lösung geht und fälschliche Gewichtsabnahmen verursacht. Als Anode (Fig. 27 A) dient ein Platindraht von 130 mm Länge, der der Zeichnung entsprechend abgebogen ist und an zwei Stellen übereinander 2 Y-förmig gestaltete Glasausläufer angeschmolzen trägt, um der Anode eine bestimmte axiale Lage innerhalb der Kathode vorzuschreiben und zu vermeiden, daß sie die Kathode beim Herausziehen berührt. Die beiden Elektroden sind dazu bestimmt, innerhalb des Elektrolysengefäßes, ohne sich gegenseitig zu berühren, Platz zu finden. Das Elektrolysengefäß besteht aus einem einfachen Reagensrohr von 16 mm äußerem Durchmesser und einer Länge von 105 mm, welches zweckmäßigerweise in einer aus der Zeichnung ersichtlichen Haltevorrichtung eingespannt wird. Dort kann das Elektrolysengefäß bequem in der Höhe und nach der Seite hin verstellt werden und die umgebogenen Elektrodenenden zum Eintauchen in die beiden Quecksilbernäpfchen gebracht werden, von denen aus die Stromzuleitung erfolgt.

Es hat sich schon bei den ersten Versuchen gezeigt, daß geringe Verluste durch Verspritzen oder auch nur Haftenbleiben von Flüssigkeitströpfchen an der Wand des leeren Teiles des Elektrolysengefäßes verursacht werden. Diesem Übelstand kann sehr leicht dadurch gesteuert werden, daß in die Öffnung des Elektrolysengefäßes ein lose schließender, in das Innere mit seinem seitwärts gewendeten Schnabel an der Wand desselben sich stützender Innenkühler (Fig. 27, 28, I) aufgesetzt wird. Er wird aus einem gewöhnlichen Reagensglas durch Aufblasen einer Kugel in seiner Mitte und Ausziehen des geschlossenen Endes zu einem etwa 50 mm langen Schnabel, entsprechend der Zeichnung, angefertigt und kommt mit Wasser gefüllt nach vorheriger Entfettung seiner äußeren Oberfläche mit Chromschwefelsäure in geschilderter Weise in Verwendung.

Als Stromquelle verwendet man am besten zwei Akkumulatoren,

in deren Strom, wie aus der Stromleitungsskizze hervorgeht, 1. ein Widerstand, 2. ein Stromwender und 3. ein Voltmeter eingeschaltet sind. Nebenstehendes Schaltungsschema (Fig. 29) erhellt die Anordnung.

Die Ausführung der elektrolytischen Kupferbestimmung hat damit zu beginnen, daß man die Platinkathode, gleichgültig ob mit Kupfer beladen oder nicht, der Reihe nach in konzentrierte Salpetersäure, dann in Wasser, dann in Alkohol und schließlich in reinen Äther taucht und hoch über den Flammengasen des Bunsenbrenners trocknet. Die geringe Wärmekapazität des Platins einerseits, und das gute Wärmeleitungsvermögen anderseits, gestatten es schon nach kurzer Zeit, die Elektrode zu wägen. Zum Zwecke des Auskühlens hängt man sie an das an einem Glasstab angeschmolzene Platinhäkchen am Mikro-Elektrolysenapparat (Fig. 28 *Pt*). Die Kathode läßt sich bequem auf der linken Wagschale aufstellen, wo sie auf den drei unteren Glaströpfchen aufruht. Das Elektrolysengefäß sowie der Kühler werden mit Chromschwefelsäure gereinigt und mit Wasser abgespült. Beim Einfüllen der der Elektrolyse zu unterwerfenden Flüssigkeit in das Gefäß hat man darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nicht höher als etwa 35—40 mm vom Boden aus reicht. Nun führt man die gewogene Kathode, hierauf die Anode in das Gefäß ein und bringt ihre freien Enden in den entsprechenden Quecksilbernäpfchen zum Eintauchen. Endlich verschließt man die Öffnung des Elektrolysengefäßes mit dem mit kaltem Wasser gefüllten Kühler, wobei darauf zu achten ist, daß sein unterer Schnabel die Gefäßwand berührt, um so ein kontinuierliches Nachfließen der Flüssigkeit zu sichern. Nach erfolgtem Stromschluß bringt man durch Handhabung des Widerstandes die Spannung auf 2 Volt und beginnt mit der kleinen Mikroflamme von unten her zu heizen. Der an der axial stehenden Anode sich abscheidende Sauerstoff verhütet den Eintritt des Siedeverzuges, so daß die Flüssigkeit, ohne zu stoßen, in lebhaftes Wallen gerät. Es ist gut, ein passend durchlochtes Glimmerblatt über das Elektro-

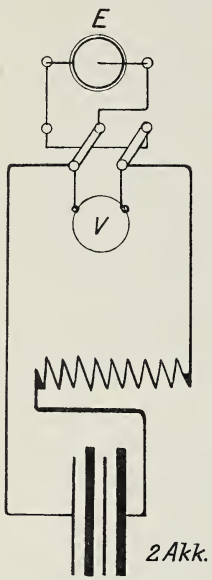


Fig. 29.
Schaltungsschema.

lysengefäß bis zum Flüssigkeitsspiegel zu schieben, um Erhitzung der höher gelegenen Teile zu vermeiden.

Ändert sich im Verlaufe des Versuches die Spannung, so bringt man sie durch Handhabung des Widerstandes auf den Wert von 2 Volt. In 10—20 Minuten kann man sicher sein, daß auch die letzten Kupferspuren auf die Elektrode aufgeladen sind. Man kann sich davon durch die Ferrozyankaliumprobe leicht überzeugen.

Um den Versuch zu Ende zu führen, taucht man das Elektrolysengefäß, während der Strom noch durch die Elektroden kreist, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, das nach einigen Minuten gegen ein zweites ausgetauscht wird. Der Mikro-Elektrolysenapparat ist in dieser Hinsicht sehr bequem, weil er durch Handhabung einer einzigen Klemmschraube gestattet, die ganze in Betrieb stehende Apparatur aus dem Bereiche der Flamme hinaus in das Kühlwasser zu befördern. Nach erfolgter völliger Abkühlung entfernt man den Kühler, ergreift, nachdem man sich die Hände sorgfältig gewaschen, mit der einen Hand die Anode, mit der anderen den Bügel der Kathode und zieht mit der einen Hand zuerst die Anode und sofort darauf die Kathode unter Vermeidung jeglicher seitlicher Berührung aus dem Elektrolysengefäß heraus. Die mit Kupfer beladene Kathode taucht man zuerst in destilliertes Wasser, dann in Alkohol, schließlich in Äther, trocknet sie hoch oben in den Flammengasen eines Bunsenbrenners und hängt sie an das Platinhäkchen. Nach erfolgter Abkühlung wägt man sie wieder.

Bei der nachträglich zu schildernden Kupferbestimmung in Konserven ist der so erhaltene erste Kupferniederschlag auf der Elektrode meistens noch durch Beimengungen anderer Metalle, insbesondere Eisen und Zink, aber auch durch anhängende Spuren von Kieselsäure verunreinigt. Aus diesem Grunde wird die gewogene Elektrode in das mittlerweile ausgespülte und mit 5 ccm Wasser, dem ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, gefüllte Elektrolysengefäß zurückgebracht, durch Wendung des Stromes das Kupfer völlig gelöst, bis die Netzelektrode wieder ihre ursprüngliche Farbe zeigt und nun das in Lösung gebrachte Kupfer neuerlich auf die Kathode in der geschilderten Weise aufgeladen. Das sich nunmehr abscheidende Kupfer sieht nicht mehr trüb und mißfarbig aus, sondern scheidet sich in der typischen Farbe des

Kupfers mit glänzender Oberfläche ab. Man findet in diesen Fällen auch immer das Gewicht nach der zweiten Elektrolyse geringer als bei der ersten und kann sich durch eine darauffolgende dritte davon überzeugen, daß der Wert der zweiten Elektrolyse oft bis auf 0,005 mg reproduzierbar ist.

Die Verarbeitung der Gemüsekonserven

erfolgt in der Weise, daß der gesamte Inhalt einer Konservenbüchse in einem tarierten, breithalsigen Stehkolben, den er ungefähr bis zur Hälfte füllt, umgeleert und auf 0,1 g genau auf einer Tarawage gewogen wird. Konserven, die ganze Erbsen oder ganze Bohnen enthalten, werden zuerst in einer großen Reibschale zerquetscht und zu einem gleichmäßigen Brei zerrieben. Dazu setzt man ungefähr den 10. Teil des Gewichtes der Konservenmasse Salpetersäure (d = 1,4) und erhitzt auf dem Wasserbade unter öfterem Umschwenken. Nach etwa 1—2 Stunden nimmt die Konserve eine gleichmäßig breiige Beschaffenheit an, sie wird so dünnflüssig, daß sie sich leicht aus dem Kolben ausgießen läßt. Nach dem Erkalten wird das Ganze wieder gewogen, um die durch den Zusatz von Salpetersäure erfolgte Gewichtszunahme bei der Berechnung des Kupfergehaltes in Rechnung setzen zu können. Von diesem Vorrat werden nach guter Durchmischung Portionen von 20—25 g in tarierte Reagensgläser, deren unteres Ende zu Kugeln von 30—40 mm Durchmesser aufgetrieben ist, eingegossen und auf 0,01 g genau gewogen. Über diese stülpt man einen gewöhnlichen Kjeldahlkolben und dreht das Ganze rasch um. Nachdem der Inhalt aus dem Reagensglas mit der kugeligen Auftreibung ausgeronnen ist, entfernt man es aus dem Halse des Kjeldahlkolbens und wägt es wieder mir einer Genauigkeit von 0,01 g zurück.

Da das Gelingen des Verfahrens und vor allem die Raschheit der nassen Verbrennung von der genauen Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln abhängig ist, sei dasselbe ausführlich beschrieben. Der Kolben wird zuerst über freier Flamme erhitzt und die Substanz unter Einblasen von Luft soweit als möglich eingetrocknet. Dieses erfolgt mit Hilfe einer winkelig gebogenen Glasröhre von 10 mm im äußeren Durchmesser. Ihr längerer Schenkel liegt im Halse des Kjeldahlkolbens und endet mit seinen offenem Ende im Kolbeninneren. Der zweite Schenkel hängt von der Mündung

des schief liegenden Kjeldahlkolbens vertikal nach abwärts; in seinem Verlaufe trägt er eine kugelige Erweiterung, die mit trockener Watte vollgestopft ist. Über seine Mündung stülpt man den Kautschukschlauch, der die Verbindung mit einem Wasserstrahlgebläse herstellt. Nach dem Erkalten der eingetrockneten Masse werden 2—3 ccm konzentrierter Salpetersäure (d = 1,4) zugesetzt und weiter bis zur Trockene erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man 5—7 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu und erhitzt das Ganze vorsichtig bis zum Sieden, wobei große Mengen nitroser Dämpfe entweichen und beim Weiterkochen die Ausscheidung von Kohle beginnt. Nach neuerlichem Erkalten setzt man tropfenweise 2—3 ccm Salpetersäure zu. Die Lösung entfärbt sich beim Kochen. Sollte sie sich noch nicht ganz entfärben, so wiederholt man den Zusatz von Salpetersäure und das Erhitzen.

Der nahezu farblose Kolbeninhalt — bei eisenhaltigen Konserven bleibt der Rückstand gelb — wird nun über freier Flamme durch Einblasen von Luft bis zur Trockene eingedampft. Man entfernt durch einen raschen Luftstrom auf diese Weise 1 ccm Schwefelsäure in 1—2 Minuten. Die ganze Operation — Verbrennung und Abrauchen — dauert bei richtigem Arbeiten etwa 35—40 Minuten.

Der Rückstand im Kolben wird nun mit etwa 2 ccm Wasser übergossen und kurze Zeit über freier Flamme gekocht, wodurch nitrose Dämpfe entfernt werden, die sich bei der Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure bilden, und der heiße Inhalt mit Hilfe eines kleinen Trichterchens quantitativ in das Elektrolysengefäß ausgeleert. Durch 3maliges Auswaschen mit je 1—2 ccm heißen Wassers wird der Inhalt des Kjeldahlkolbens restlos in das Elektrolysengefäß übergeführt. Diese Lösung wird nun ohne Rücksicht auf eine etwaige Suspension von kristallisierter Kieselsäure und Gips der Elektrolyse unterworfen. Dadurch erspart man sich jede Filtration und erhält den richtigen Kupferwert nach der zweiten Elektrolyse in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser.

Herr Oberinspektor Dr. Poda hat die Brauchbarkeit des ausgearbeiteten Verfahrens für die Untersuchung des Kupfergehaltes von Gemüsekonserven in der Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Innsbruck in mehrfacher Weise geprüft und erwiesen.

Erstens wurden von ihm zwei verschiedene Konserven des Handels sowohl nach der im Codex alimentarius austriacus vor-

geschriebenen Methode, Veraschung unter Zusatz von Soda, Auflösung in Salpetersäure, Ausscheidung und Wägung des Kupfers als Kupfersulfür, als auch auf mikroelektroanalytischem Wege untersucht.

Bohnenkonserve:		in 1 kg Konserve:
Kupfer als Sulfür gewogen . . .	37,1	36,0 mg Cu
Kupfer mikroelektroanalytisch bestimmt	37,3,	37,9 mg Cu in 1 kg Kons.
Spinatkonserve:		**in 1 kg Konserve:**
Kupfer als Sulfür gewogen . . .	230,9,	228,3 mg Cu
Kupfer mikroelektroanalytisch bestimmt	224,8,	226,2 mg Cu in 1 kg Kons.

Zweitens wurde ein aus frischen Erbsen im Laboratorium bereiteter Brei mit bestimmten Mengen von Kupfersulfat versetzt.

Die Mikroelektroanalyse ergab:

Probe I:	zugesetzt		44,4 mg Cu in 1 kg
	gefunden		44,0 „ „ „ 1 „
			44,8 „ „ „ 1 „
Probe II:	zugesetzt		78,6 „ „ „ 1 „
	gefunden . . .	78,9, 78,4,	78,8 „ „ „ 1 „
Probe III:	zugesetzt		100,0 „ „ „ 1 „
	gefunden	99,0,	99,8 „ „ „ 1 „

Nach diesen befriedigenden Ergebnissen wurde drittens in einer größeren Anzahl von Gemüsekonserven des Handels das Kupfer mittels Mikroelektroanalyse bestimmt:

Erbsen (J. R. & Co., Bozen) . . .	39,9,	40,4 mg Cu in 1 kg Kons.
Fisolen (K. & Söhne, Aussig) . .	39,8,	40,8 „ „ „ 1 „ „
Bohnen (W. H., Graz)	113,0,	113,2 „ „ „ 1 „ „
Bocksbart (W. H., Graz)	227,5,	226,2 „ „ „ 1 „ „
Spinat (R. B. & Co., Bregenz . .	242,0,	245,3 „ „ „ 1 „ „
Spinat (R. B. & Co., Bregenz) . .	171,2,	170,5 „ „ „ 1 „ „
Erbsen (K. & Söhne, Aussig) . .	33,8,	33,5 „ „ „ 1 „ „
Spinat (Ig. E., Wien)	107,2,	106,8 „ „ „ 1 „ „
Spinat (R. B. & C., Aussig) . . .	229,5,	230,5 „ „ „ 1 „ „
Spinat (R. B. & C., Bregenz) . .	316,5,	318,0 „ „ „ 1 „ „
Bohnen (I. G. H., Krems)	31,1,	30,4 „ „ „ 1 „ „
Erbsen (R. B. & C., Bregenz) . .	33,7,	33,2 „ „ „ 1 „ „
Erbsen (P. & G., Pilcante) . . .	64,0,	64,2 „ „ „ 1 „ „

Spinat (I. G. H., Krems)	32,8,	33,9	mg Cu in 1 kg Kons.
Erbsen (R. B. & Co., Bregenz) .	55,8,	54,8	,, ,, ,, 1 ,, ,,
Erbsen (R. B. & Co., Bregenz) .	50,0,	50,5	,, ,, ,, 1 ,, ,,
Spinat (Ig. E., Wien).	47,0,	47,2	,, ,, ,, 1 ,, ,,
Erbsen (Ldw. Gen., Mödling) . .	52,5,	53,0	,, ,, ,, 1 ,, ,,
Erbsen (K. & Söhne, Aussig) . .	29,5,	30,5	,, ,, ,, 1 ,, ,,

Die vorstehenden Doppelbestimmungen zeigen meist eine Übereinstimmung bis auf 1 mg Kupfer in 1 kg Konserve. Diese Genauigkeit ist für die Zwecke der Praxis der Lebensmitteluntersuchung vollkommen ausreichend; gibt ja doch die Veraschungsmethode nach dem Codex alimentarius austriacus gewiß nicht bessere Übereinstimmungen von Doppelbestimmungen.

Das Kupfer ist, wenn man ungefähr 20—25 g der mit Salpetersäure hydrolisierten Konserve der nassen Verbrennung und nachträglichen Elektrolyse unterwirft, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,01 mg, d. h. mit einer Maximalabweichung der Doppelbestimmungen eines Hydrolysates von 0,02 mg behaftet, wenn auch die Wägung des Hydrolysates auf 0,01 mg vorgenommen wird, weil man es nicht in der Hand hat, die weniger angegriffenen, gequollenen Massen völlig gleichmäßig zu verteilen.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß die Abweichungen von Doppelbestimmungen in Milligrammen Kupfer auf 1 kg Konserve 1 mg im Kilogramm Konserve ausmachen muß, was mit den vorliegenden Doppelbestimmungen völlig in Einklang steht.

Die angeführten Untersuchungen der Handelskonserven sind in chronologischer Reihenfolge verzeichnet, wie sie vom Jahre 1912 bis 1915 zur Untersuchung eingeliefert worden sind.

Interessant ist, daß, während in den ersten Jahren die von den meisten Fabriken gelieferten Konserven „überkupfert" waren, — einige darunter enthielten sogar erhebliche Mengen Kupfer — in der späteren Zeit selten eine überkupferte Probe zu finden war.

Die Beseitigung dieses Übelstandes ist jedenfalls, wenigstens zum größten Teile der eingeführten fleißigen Kontrolle und öfterem Einschreiten von seiten der Anstalt zu verdanken, wodurch infolge wiederholter Anzeigen und Bestrafungen die Fabrikanten gezwungen wurden, die gesetzliche Vorschrift einzuhalten.

Zu diesem Erfolge hat nicht wenig die rasche und sichere Kupferbestimmung mit Hilfe der Mikroelektroanalyse beigetragen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die Kupferbestimmung in einer Gemüsekonserve nach der geschilderten mikroelektroanalytischen Methode in kaum mehr als einer Stunde bis zum fertigen Resultat von halbwegs Geübten durchzuführen ist und daß ihre Genauigkeit jene der üblichen Methoden des Codex alimentarius austriacus, welche mehrere Tage in Anspruch nehmen, sogar übertrifft.

X. Die mikroanalytische Karboxylbestimmung.

Die bei der mikroanalytischen Stickstoffbestimmung nach dem Prinzipe von Kjeldahl gemachten Erfahrungen über die Titration kleiner Ammoniakmengen gaben den Anlaß, die Bestimmung des Karboxylwertes in kleinen Mengen organischer Säuren zu versuchen. Wegen ihrer geringen Dissoziation kann dabei allerdings nur Phenolphthalein als Indikator in Anwendung gezogen werden. Es hat sich schließlich herausgestellt, daß sich mit den früher beschriebenen Büretten und entsprechend bereiteten Flüssigkeiten an Mengen von 4—8 mg organischer Säuren höchst befriedigende Resultate erzielen lassen.

Die zu untersuchende Substanz wird so wie bei den Stickstoffbestimmungen aus den kleinen Wägegläschen in ein kleines Erlenmeyerkölbchen eingewogen und je nach ihrer Löslichkeit entweder mit 1 ccm Wasser oder Alkohol überschichtet und darin verteilt. Das Wesentlichste am Verfahren ist eine entsprechend richtig gestellte Kali- oder Natronlauge als Titerflüssigkeit. Um alle späteren Umrechnungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, ihr die Stärke einer $^1/_{45}$-Normallösung zu geben, denn dann entspricht 1 ccm dieser Lösung 1 mg Karboxyl. Für die Bereitung einer solchen empfiehlt es sich, ein Volumen $^1/_{10}$ n-Lauge mit 3 Volumteilen Wasser zu verdünnen und dieser Lösung Phenolphthalein bis zur dunkelroten Färbung zuzusetzen. Zum Zwecke der Stellung dieser Lösung auf den richtigen Wirkungswert bestimmt man sich letzteren durch Abwägen von etwa 4—7 mg mehrmals umkristallisierter Bernsteinsäure und berechnet daraus das notwendige Verdünnungsverhältnis. Hat man kein sorgfältig ausgekochtes und danach ausgekühltes Destillationswasser zur Hand, so setzt man, um der Wirkung des unbekannten Kohlensäuregehaltes zu begegnen, beim Verdünnen etwas weniger Wasser zu, als

die Rechnung verlangt und wiederholt die Bestimmung des Wirkungswertes der nunmehrigen verdünnten Lösung an einer neuen Portion Bernsteinsäure. Der jetzt geringfügige Unterschied des Wirkungswertes dieser Lösung gegenüber einer $^1/_{45}$ normalen wird durch einen neuerlichen Wasserzusatz ausgeglichen. Bei der Titration ist darauf zu achten, daß sie rasch und in einem Zuge durchgeführt wird; man wird sich dabei überzeugen, daß 0,01 ccm dieser Lösung den Umschlag von farblos nach deutlichem, mehrere Sekunden bestehen bleibendem Rosa gibt. Bei längerem Zuwarten verschwindet allerdings diese Färbung infolge Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft, daher ist ununterbrochenes Arbeiten eine Vorbedingung für genaue Resultate. Die Genauigkeit derselben steht nicht im geringsten gegenüber der Genauigkeit zurück, wie sie bei den volumetrischen Karboxylbestimmungen innerhalb der bisher üblichen Größenordnung der verwendeten Substanzmengen gewonnen wurde.

XI. Die mikroanalytische Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen.

Die Möglichkeit ihrer Ausführung war, man kann so sagen, mit der Konstruktion eines entsprechenden Apparatchens gegeben. Aus der nachstehenden Zeichnung Fig. 30 desselben ist zu entnehmen, daß das Siedekölbchen *SK* von einem Fassungsraum von etwa 3—4 ccm einen seitlichen Ansatz *A* zum Einführen der Substanz und zum Zwecke der Kohlendioxyddurchleitung während der Bestimmung trägt. Um zu vermeiden, daß während der Bestimmung Dämpfe daraus entweichen, wird sein Querschnitt verengt, was durch Hineinschieben eines lose sitzenden Glasstabes oder noch besser, weil leichter, eines dünnwandigen zugeschmolzenen Glasrohres gelingt. Damit es nicht in das Innere des Kölbchens hineinrutscht, brachte ich ursprünglich in diesem seitlichen Ansatzröhrchen ein Glaskügelchen an; in neuerer Zeit ziehe ich es vor, das aus dem entsprechenden Glasröhrchen gefertigte Verschlußstäbchen an einer Stelle leicht zu kröpfen, wodurch das Hineinrutschen in viel einfacherer Weise vermieden wird. Schneidet man das Ansatzröhrchen etwas schräg ab, so ist damit auch eine etwaige Verlegung des Gasstromes völlig vermieden. Das aus dem

Siedekölbchen emporsteigende Siederohr *SR* biegt oben um und geht in die Waschvorrichtung *W* über, die vor jeder Bestimmung

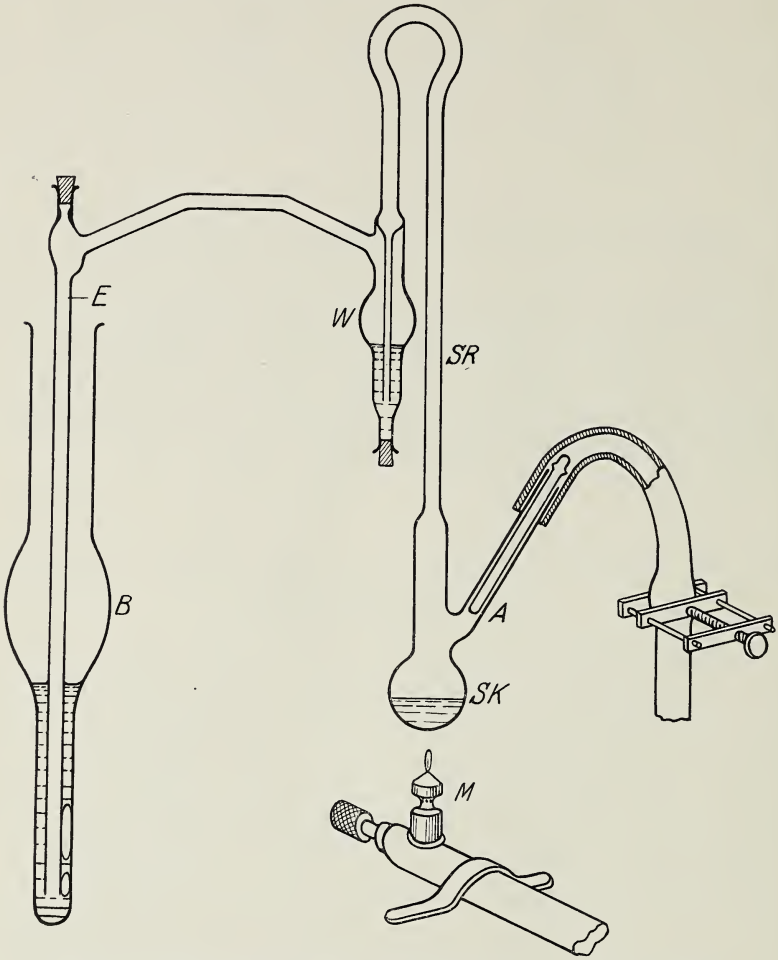


Fig. 30. Mikro-Methoxylbestimmungsapparat. ($^1/_2$ natürl. Größe.)
M Mikrobrenner, *SK* Siedekölbchen mit aufsteigendem Steigrohr *SR* und seitlichem Ansatzröhrchen *A*, in seinem Innern befindet sich das Verschlußstäbchen und über dasselbe ist der Verbindungsschlauch mit Quetschhahn gezogen, *W* Waschvorrichtung, *E* Einleitungsrohr, *B* bauchige Eprouvette.

mit einer Suspension von gewaschenem roten Phosphor in Wasser von seiner unteren Mündung her bei schief gehaltenem Apparate mit einem ausgezogenen Glasrohr bis zu einem Viertel ihrer Höhe gefüllt wird. Den Verschluß der Waschvorrichtung bildet ein win-

ziger Kork, der in die Mündung paßt. Die Waschvorrichtung steht durch ein nach oben konvexes Röhrchen mit dem vertikalen Gaseinleitungsrohr in Verbindung. Dieses nach oben konvexe Röhrchen wird am besten mit einem durchbohrten Kork, der entzweigeschnitten und über dem Röhrchen zusammengebunden worden ist, umgeben, um den Apparat an dieser Stelle in eine Klemme einspannen zu können. Wählt man die Korkbohrung etwas weiter als der äußere Durchmesser des Glasröhrchens, so bleibt dem Apparatchen noch eine kleine Beweglichkeit nach allen Richtungen, wodurch er gegen Zerbrechen ganz wesentlich geschützt ist. Der untere lange, gerade Teil des Gaseinleitungsrohres *E* endet offen. Der über der Ansatzstelle des gebogenen Röhrchens befindliche kurze, obere Teil des Gaseinleitungsrohres besitzt 1 oder 2 Wandverdickungen, durch die es zu einer Verengung des Lumens kommt. Vor Benutzung des Apparates bringt man ein Wassertröpfchen von oben her in das Röhrchen und darauf in die obere offene Mündung einen passenden Kork. Mit diesem „Wasserverschluß" ist es mir gelungen, ohne Anwendung komplizierterer Hilfsmittel eine für Jodmethyldämpfe und die Dämpfe ähnlicher Verbindungen absolut einwandfreie, sichere Verschließung des Röhrchens zu erzielen. Als Vorlage dient eine auf der Tischplatte stehende bauchige Eprouvette *B*, die mit alkoholischer Silberlösung beschickt wird. Die Erfahrung hat gelehrt, daß, wenn diese bauchige Eprouvette in ihrem unteren Teil, wie in der Zeichnung angedeutet, nur einen Querschnitt von 7—8 mm in einer Länge von 50 mm besitzt, die Absorption von Jodmethyl quantitativ schon in dieser erfolgt, denn die Silberlösung in einer zweiten, daran angeschlossenen Vorlage hat niemals eine Trübung erfahren.

Vor jeder Bestimmung wird der Apparat entleert, die beiden Korke entfernt und zuerst unter dem Strahl der Wasserleitung und endlich mit destilliertem Wasser abgespült. Es hat sich als unerläßlich erwiesen, das Siedekölbchen vor jeder Bestimmung zu trocknen, am besten, indem man über das Ansatzröhrchen den Schlauch der Pumpe stülpt und unter schwachem Erwärmen einen lebhaften Luftstrom durchsaugt. Im Interesse der restlosen Gewinnung des Jodsilberniederschlages ist es gelegen, daß jene Glasoberflächen, die später mit dem Niederschlag in Berührung kommen, vollkommen rein und fettfrei gemacht werden. Zu diesem Zwecke füllt man die gewaschene bauchige Eprouvette mit Schwefel-

chromsäuregemisch voll und stellt den Methoxylbestimmungsapparat mit seinem Gaseinleitungsrohr in dieselbe hinein. Nach wenigen Minuten wird das Gaseinleitungsrohr außen, sowie vom kurzen oberen Ansatz aus, innen mit destilliertem Wasser rein gespült. Die Waschvorrichtung füllt man mit der Phosphorsuspension, indem man den Apparat nahezu horizontal hält und mit einem ausgezogenen Glasröhrchen die Phosphorsuspension hineinlaufen läßt. Wenige Körnchen Phosphor genügen, zuviel schadet eher. Das zuvor mit destilliertem Wasser reingespülte Gaseinleitungsrohr wird schließlich noch außen sowie innen mit Alkohol abgespült, eine Maßnahme, die sich als sehr empfehlenswert erwiesen hat. Hierauf bringt man aus einer Spritzflasche oder mit einem Glasstab einen Tropfen destilliertes Wasser auf die obere Öffnung und darüber sofort den entsprechenden Kork, um den erwähnten Wasserverschluß herzustellen. Der Apparat wird nun mit dem Kork in einer Stativklemme befestigt, die bauchige Eprouvette nach sorgfältigem Ausspülen mit Wasser auch mit Alkohol ausgespült, um das Wasser zu entfernen und mit alkoholischer Silbernitratlösung so weit gefüllt, daß das Niveau derselben etwas über ihren verjüngten Teil reicht. Durch Senken der Klemme führt man das Gaseinleitungsrohr bis auf den Grund der bauchigen Eprouvette ein, die man am besten in ein Becherglas auf die Tischplatte stellt. Die aufsteigenden Blasen werden dort infolge Raumbehinderung flachgedrückt und es kommt somit zu einer reichlichen flächenhaften Berührung derselben mit der alkoholischen Silberlösung, womit sich die Vollständigkeit der Absorption erklärt.

Den Apparat beschickt man nun von seinem Ansatzröhrchen aus der Reihe nach zuerst mit etwa 1,5 ccm reiner Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmungen (d = 1,70) und setzt entweder 2 Tropfen Essigsäureanhydrid oder einige Kristalle Phenol[1]) oder manchmal auch beides zu, denn beides hat sich sehr bewährt, und schließlich die abgewogene Substanz. Durch Einführen des gekröpften beiderseits geschlossenen Glasröhrchens in das Ansatzröhrchen wird er verschlossen und die Verbindung mit einem Kippschen Apparat zur Entwicklung von Kohlendioxyd mit einem Kautschukschlauch hergestellt, der über das vorragende Ende des besagten Verschlußstückes und über das Ansatzröhrchen darüber gestülpt wird. Vom anderen Ende des Schlauches hat man

[1]) F. Weishut, Monatshefte f. Chemie 33 (1912), S. 1165; 34 (1913), S. 1549.

zuvor ein Watteflöckchen oder einige weiche Bindfadenstücke mit einem Draht eingeschoben. Über dieser Stelle bringt man einen Schraubenquetschhahn an. Durch diesen Kunstgriff ermöglicht man eine außerordentlich feine Regulierung des Gasstromes und erreicht es mit Leichtigkeit, daß in der Silberlösung nie mehr als 2 Gasblasen auf einmal im Aufsteigen begriffen sind.

Nun bringt man in einer Entfernung von etwa 15 mm unterhalb des Siedekölbchens eine ganz klein gedrehte, entleuchtete Flamme eines Mikrobrenners an. Es ist selbstverständlich, daß durch die Erwärmung eine Beschleunigung des Gasstromes stattfindet, und es wäre ein Fehler, jetzt den Quetschhahn zu handhaben, denn nach Eintritt des Siedens stellt sich von selbst das ursprüngliche Tempo der aufsteigenden Blasen wieder ein. Nach längstens 3 Minuten sieht man die ersten Anfänge einer Niederschlagsbildung am unteren Ende des Einleitungsrohres. In der Regel ist nach der 8. bis 10. Minute eine weitere Vermehrung des mittlerweile grobflockig kristallinisch gewordenen Niederschlages nicht mehr zu beobachten. Nichtsdestoweniger läßt man, um die letzten Reste von Jodmethyl in die Vorlage überzutreiben, die Flüssigkeit bis nach Ablauf der 20. Minute sieden.

Um den Versuch zu beenden, entfernt man den Brenner, stellt den Apparat mit der Klemme so hoch, daß das untere Ende des Einleitungsrohres in den leeren Teil der bauchigen Erweiterung der Vorlage hineinreicht, entfernt den Kork vom Wasserverschluß und spült das Einleitungsrohr zuerst außen und dann mit einem kurzen Stoß von oben her aus einer Spritzflasche mit Wasser ab. Sollten trotzdem noch einige Teilchen von Jodsilber daran haftengeblieben sein, so wiederholt man dieses Abspülen mit einigen Tropfen Alkohol, um darauf sofort wieder das Abspülen in der geschilderten Weise mit Wasser vorzunehmen. Die aufeinanderfolgende Benutzung von Alkohol und Wasser als Spülflüssigkeit löst auch hartnäckig festsitzende Niederschlagsteilchen, falls die Glasfläche ursprünglich rein und fettfrei gewesen ist, infolge des bekannten Oberflächenspannungsphänomens mit Leichtigkeit los. Sollte trotz aller Vorsicht an irgendeiner Stelle ein größeres Teilchen nicht zu entfernen sein, so kann man mit vollem Erfolg dasselbe durch Benutzung des „Federchens" loslösen. Der Inhalt der bauchigen Eprouvette hat sich beim Abspülen so weit vermehrt, daß das Niveau etwas über die Mitte der bauchigen Erweiterung reicht. Nach Zusatz von

5 Tropfen konzentrierter halogenfreier Salpetersäure stellt man die Vorlage in ein schwach siedendes Wasserbad, bis die Erscheinungen beginnenden Siedens bemerkbar sind. Es sei hier ausdrücklich bemerkt, daß sich das Abdampfen des Alkohols, wie es die Makroanalyse vorschreibt, als vollkommen überflüssig erwiesen hat und daß in der kurzen Zeit der Erwärmung von 1—2 Minuten die Halogensilberdoppelverbindung völlig bis zum Ende zersetzt worden ist. Das abgeschiedene Jodsilber wird nach erfolgter Abkühlung unter dem Wasserstrahl oder in einem mit kaltem Wasser gefüllten Becherglas auf einem Filterröhrchen in der bekannten Weise abgesaugt und nach entsprechender Zeit gewogen.

Die Vorbereitung der Substanz für die Methoxylbestimmung.

Ursprünglich habe ich die Wägung der Substanz in 1 mm weiten, 12 mm langen Glaskapillaren vorgenommen, indem die Kapillare zuerst leer und dann nach senkrechtem Aufstoßen derselben in die entsprechend getrocknete Substanz, wieder gewogen wurde. Bei dieser Einfüllungsart durch Einbohren der Kapillare in die auf einem Uhrglas befindliche Substanz gelang es, 3—5 mg derselben unterzubringen. Nach allseitigem Abwischen konnte für die 2. Wägung die Kapillare so auf die Wagschale gebracht werden, daß ihr gefülltes Ende über dieselbe vorragte. Um bei den weiteren Hantierungen Verluste zu vermeiden, wurde ein quadratisches Stückchen Stanniol von 6 mm Seite auf das Analysenheft gelegt und die Kapillare in horizontaler Lage auf dasselbe so übertragen, daß ihr gefülltes Ende in die Mitte des Quadrates zu liegen kam und durch Zusammenlegen und Zusammendrehen des Stanniolblättchens jeder weitere Verlust vermieden werden konnte. Schon diese ersten Versuche machten mich mit den Vorteilen bekannt, die diese kleinen Mengen von Zinn bei der Ausführung der Methoxylbestimmung haben: die sonst so sehr zum Stoßen neigende Jodwasserstoffsäure siedet infolge des ausgeschiedenen Stannojodids andauernd ruhig, ohne zu stoßen, deshalb ist auch die Einbringung von Porzellanscherben und ähnlichen den Siedeverzug hintanhaltenden Mitteln bei der Ausführung der Methoxylbestimmung in der beschriebenen Form völlig überflüssig.

Seit dem Jahre 1913 verwende ich für die Abwägung der Substanz nicht mehr Glaskapillaren, sondern Stanniolhütchen. Ein

quadratisches Stück Stanniol von etwa 16 mm Seite wird durch Abschneiden der Ecken in die Form eines regelmäßigen Achteckes gebracht und über dem Ende eines Glasstabes von 5 mm Durchmesser, dessen Kanten abgelaufen sind, durch Zusammenrollen zwischen den Fingern und Aufpressen auf das Analysenheft zu einem Näpfchen geformt, welches sich durch entgegengesetztes Drehen leicht vom Glasstab entfernen läßt, worauf es gewogen wird. Es hat sich gezeigt, daß die Methoxylbestimmungen zu niedrig ausfallen, wenn diese Stanniolhütchen übermäßig groß und zu schwer sind. Dies ist auch begreiflich, denn die Konzentration der Jodwasserstoffsäure wird durch größere Zinnmengen merklich herabgesetzt. Seit wir regelmäßig darauf achten, daß das Hütchen nie mehr als 20 mg wiegt, und seitdem das Siedekölbchen vor jeder Bestimmung sorgfältigst getrocknet wird, sind keine Mißerfolge bei Methoxylbestimmungen mehr zu verzeichnen gewesen.

Das gewogene Hütchen bringt man aus der Wage auf das Analysenheft, füllt die für die Bestimmung erforderliche Substanzmenge von 3—5 mg mit der Federmesserspitze ein und rollt schließlich das Hütchen zwischen den drei Fingern der rechten Hand zu einem kleinen Wickel zusammen, der nach kurzer Wartezeit gewogen und danach auf einem Kupferblock im Exsikkator zum Apparat übertragen werden kann.

Der rote Phosphor.

Das käufliche Handelspräparat eignet sich nicht ohne weiteres für die Methoxylbestimmung. Zum Zwecke seiner Reinigung wird es auf dem siedenden Wasserbade eine halbe Stunde lang mit stark ammoniakalischem Wasser digeriert, abgesaugt, erschöpfend mit Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen. Das so vorbereitete Präparat wird für den Gebrauch in weithalsigen Glasstöpselflaschen unter Wasser aufbewahrt. Vor jeder Bestimmung hat man das über dem roten Phosphor stehende Wasser abzugießen, durch neues zu ersetzen und den Phosphorschlamm aufzuschütteln. Ich bemerke ausdrücklich, daß Phosphorpräparate, die in dieser Weise einen solchen Wasserwechsel durch fast ein Jahr täglich erfahren haben, tags darauf immer wieder einen deutlichen Geruch nach Phosphorwasserstoff zeigen.

Die Jodwasserstoffsäure.

Da man heutzutage sowohl von der Firma E. Merck in Darmstadt, als von Kahlbaum in Berlin mit besonderer Sorgfalt

hergestellte Jodwasserstoffsäure für die Zwecke der Methoxylbestimmung von der Dichte 1,7 erhält, so lohnt es sich nicht, die Darstellung und Reinigung dieses Reagens selbst vorzunehmen. Zu beachten ist, daß alle Einflüsse, welche die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure und Jodabscheidung herbeiführen, wie etwa das Stehen im Licht, sorgfältig zu vermeiden sind. Wir haben die Erfahrung gemacht, daß ein Präparat, welches nach zwei Jahren schon sehr tiefbraun und undurchsichtig geworden ist, zu niedrige Methoxylwerte lieferte, offenbar weil die Konzentration der unzersetzten Jodwasserstoffsäure unter den Werte von 1,7 gesunken ist. Wohl nur in ganz seltenen Fällen dürfte man genötigt sein, Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,90 zu verwenden.

Die alkoholische Silberlösung.

20 g Silbernitrat löst man in 500 g 95proz. Alkohol und kocht durch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Dabei scheidet sich infolge der Reduktion Silber in feinster Verteilung ab, von welchem nach 1—2tägigem Stehen in eine größere dunkle Vorratsflasche abgegossen wird.

Herr Dr. Hans Lieb hat es unternommen, die jüngst von Kirpal und Bühn in Prag[1]) empfohlene Abänderung bei der mikroanalytischen Bestimmung der Methoxylgruppen zu versuchen. Es hat sich dabei gezeigt, daß Pyridin in der Menge, wie die sonst angewendete Silberlösung, nicht genügt, um das gebildete Methyljodid völlig zu absorbieren. Aus diesem Grunde wurde die erste bauchige Eprouvette mit einem zweiten seitlich angesetzten Gaseinleitungsrohr, welches in eine zweite ebenso gestaltete bauchige Eprouvette bis zum Boden hineinragte, versehen und mit Hilfe eines dicht schließenden Korkes an das Gaseinleitungsrohr des Methoxylapparates angesteckt (Fig. 31). Erst bei dieser Anordnung trat völlige Absorption des gebildeten Methyljodides ein. Die beiden Vorlagen wurden in eine Abdampfschale aus Glas mit ebenem Boden ausgeleert und mit Alkohol quantitativ abgespült. Dem durch Abdampfen auf dem Wasserbad gewonnenen und in Wasser gelösten Rückstand wird eine minimale Menge von Kalium-

[1]) Monatshefte f. Chemie 36 (1915), S. 853.

chromat, am besten mit einer haarfeinen Glaskapillare zugesetzt und hierauf mit 0,01-Normalsilberlösung bis zum Eintritt der ersten Spuren eines schwach bräunlichen Tones titriert. Dieser Farbenumschlag ist bei Tageslicht nach einiger Übung gut, bei künstlicher Beleuchtung etwas schwer wahrzunehmen. Obwohl die Resultate außerordentlich befriedigend sind und überdies die Pyridinmethode auch bei schwefelhaltigen Körpern einwandfrei anwendbar ist, empfiehlt sich doch die gravimetrische Methode der Methoxylbestimmung mehr, weil sie jederzeit, auch bei künstlichem Licht und ebenso schnell wie die titrimetrische auszuführen ist. In schwefelhaltigen Körpern läßt sich ebenso genau der Methoxylgehalt nach der mikrogravimetrischen Methode bestimmen, wenn man statt der wässerigen Phosphorsuspension in die Waschvorrichtung des Apparates eine Suspension von rotem Phosphor in 5 proz. Kadmiumsulfatlösung einfüllt.

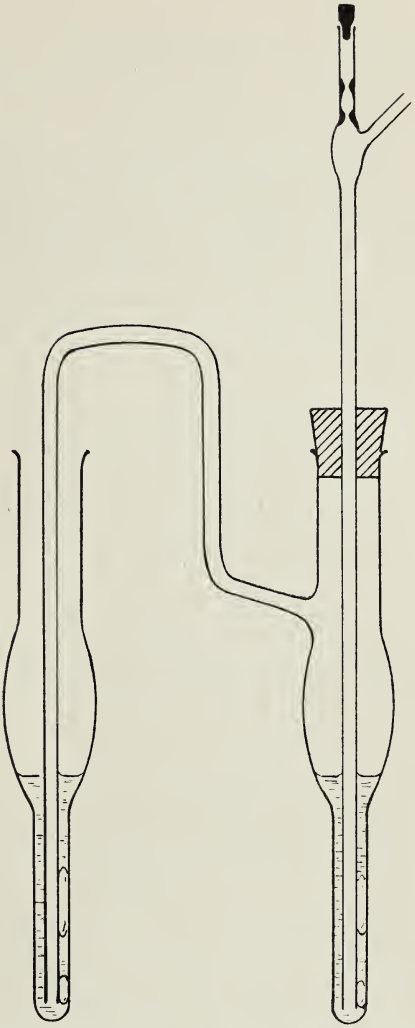


Fig. 31. Vorlage zur Ausführung der Methoxyl- und Methylimidbestimmungen unter Verwendung von Pyridin als Absorptionsmittel. ($^1/_2$ natürl. Größe.)

Einige Analysenbeispiele zur Mikromethoxylbestimmung.

a) Gewichtsanalytisch bei Abwesenheit von Schwefel.

Vanillin:

3,750 mg : 5,78 mg AgJ = 20,37% OCH_3.
Ber.: = 20,40% OCH_3.

Veratrumsäure $C_9H_{10}O_4$:

3,210 mg : 8,24 mg AgJ = 33,92% OCH_3.
Ber.: = 34,07% OCH_3.

b) Gewichtsanalytisch bei Anwesenheit von Schwefel.

5proz. Kadmiumsulfatlösung als Schwefelwasserstoff absorbierendes Mittel in der Waschvorrichtung des Methoxylbestimmungsapparates.

Vanilin (mit einem Zusatz von Kaliumsulfat).

4,030 mg (mit 3,71 mg K_2SO_4) : 6,23 mg AgJ = 20,43% OCH_3
Ber.: = 20,40% OCH_3

c) Maßanalytisch mit und ohne Schwefel. Pyridin als Absorptionsmittel für Methyljodid nach Kirpal.

Vanillin ohne Zusatz.

5,750 mg : 3,73 ccm $^1/_{100}$ n-$AgNO_3$ = 20,13% OCH_3
Ber.: = 20,40% OCH_3.

Vanillin mit einem Zusatz von Kaliumsulfat.

6,084 mg (mit 2,167 mg K_2SO_4) : 3,94 ccm $^1/_{100}$ n-$AgNO_3$
= 20,10% OCH_3
Ber.: = 20,40% OCH_3.

XII. Die mikroanalytische Bestimmung von Methylgruppen am Stickstoff.

Nachdem die mikroanalytische Methoxylbestimmung ausgearbeitet war, lag es nahe, auch die Bestimmung der am Stickstoff sitzenden Methylgruppen in Bearbeitung zu nehmen. Tatsächlich wurde das schon im Jahre 1913 in Innsbruck, allerdings mit sehr mäßigem Erfolge versucht, denn das Kölbchen sprang bei der damaligen Art der Ausführung nach einer, längstens zwei Bestimmungen und das Zurücksaugen der Jodwasserstoffsäure konnte noch nicht mit voller Sicherheit und Bequemlichkeit ausgeführt werden.

Im Winter 1915 wurde die Sache von mir im Verein mit Herrn Dr. Lieb neuerlich in Angriff genommen. Von den vielen Formen der Apparate, die anfänglich versucht wurden, hat sich die nachstehende als einwandfrei erwiesen. (Fig. 32.)

Es hat sich gezeigt, daß das aus dem Kölbchen *SK* von etwa 20 mm Durchmesser etwas schräg gegen die Vertikale aufsteigende

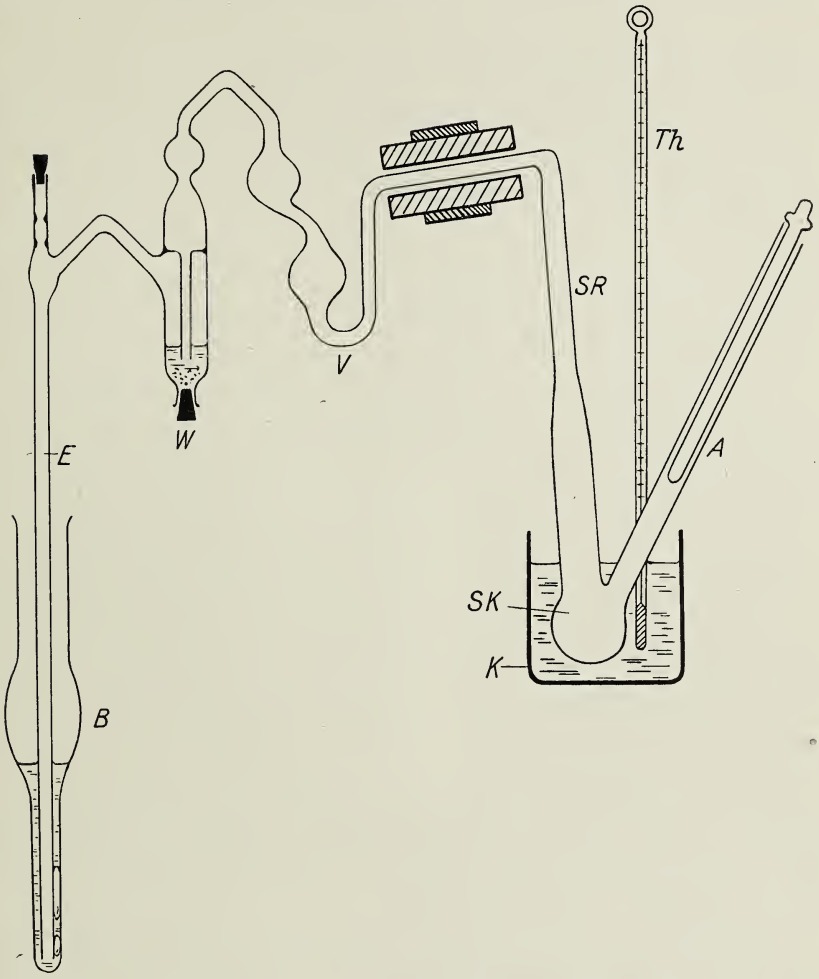


Fig. 32. Apparat für die Methylimidbestimmung.
K Kupfertöpfchen gefüllt mit flüssigem Vaselin, dessen Temperatur mit dem Thermometer *Th* gemessen wird. *SK* Siedekölbchen, *SR* aufsteigende Siederöhre, *V* Vorlage, *W* Waschvorrichtung, *E* Einleitungsröhre, B bauchige Eprouvette.

Siederohr eine Länge von 150—160 mm und einen äußeren Durchmesser von 6—7 mm haben soll. Kürzere und dickere Siederöhren *SR* machen wiederholte Destillationen notwendig, während man bei dieser Dimension schon bei der ersten Destillation fast den ge-

samten Wert für die am Stickstoff sitzenden Methylgruppen erhält. Das Röhrchen *A* für das Einbringen der Substanz und für den Eintritt des Kohlendioxydstromes in den Apparat besitzt, zum Unterschiede vom Methoxylapparat, hier ebenfalls eine erheblichere Länge von mindestens 100—140 mm. Es wird besser über den kugeligen Anteil des Kölbchens als in die Kugel selbst eingepflanzt, weil dadurch die Lebensdauer des Kölbchens ungleich länger wird. Das Siederohr *SR* biegt um und verläuft etwas gegen die Horizontale geneigt 60 mm weit, um dann vertikal abwärts verlaufend in die Vorlage *V* überzugehen. Das fast horizontale 60 mm lange Stück umgibt man, wie beim Methoxylapparat, mit einem gebohrten und aufgespaltenen Kork, um den ganzen Apparat an dieser Stelle in eine Klemme einspannen zu können.

Die Vorlage *V* für die abdestillierte Jodwasserstoffsäure bestand ursprünglich aus einem einzigen vertikal gestellten, zylindrischen Gefäß; es hat sich aber als empfehlenswert erwiesen, dieses in zwei kleinere zu zerlegen, die miteinander durch ein schräges Rohr in Verbindung stehen, um ein Spritzen der glucksenden Jodwasserstoffsäure völlig zu vermeiden. Die sich daran anschließende Waschvorrichtung *W* besitzt, zum Unterschiede von der Waschvorrichtung beim Methoxylapparat, oben zwei bauchige Erweiterungen, geräumig genug, um beim Zurücksaugen der Jodwasserstoffsäure vor einer neuerlichen Destillation die gesamte Phosphorsuspension der Waschvorrichtung darin aufzunehmen.

Das an die Waschvorrichtung sich anschließende Gaseinleitungsrohr *E* ist hier genau so, wie beim Methoxylapparat gestaltet und auch als Vorlage dieselbe bauchige Eprouvette *B* für die alkoholische Silberlösung angewendet.

Bei den ersten Versuchen in Innsbruck nahmen wir das Erhitzen in einem Bad von Eisenfeile vor, ähnlich wie es Herzig und Meyer bei der Makroanalyse angewendet haben, die ein Sandbad benutzten. Die Folge dieser Erhitzungsart war, daß die Kölbchen diese Behandlung wohl nur zweimal überdauerten. Ich verdanke der freundlichen Mitteilung des Herrn Kollegen Emich die Kenntnis der Tatsache, daß man Vaselin als Bad bis zu Temperaturen gegen 400° benützen kann. Seitdem nehmen wir auch das Erhitzen des Kölbchens in Rohvaselin vor, das sich in einem gepreßten Kupfertöpfchen *K* von 50 mm

Durchmesser und 50 mm Höhe befindet. Ein gleichzeitig eingetauchtes Thermometer *Th* läßt die herrschende Temperatur genau ablesen.

Für die Ausführung einer Bestimmung beschickt man die Waschvorrichtung ebenso, wie bei der Methoxylbestimmung ausführlich besprochen, mit einer Phosphor-Suspension und verschließt sie mit einem entsprechenden Kork. In das Kölbchen bringt man zwei Messerspitzen voll Jodammonium (das ist die 10—20fache Menge der Substanz, an der die Bestimmung ausgeführt werden soll), hierauf etwa 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,70) und schließlich die in zusammengedrehten Stanniolhütchen abgewogene Substanz, verschließt mit dem Stäbchen und stellt die Verbindung mit dem Kippschen Apparat zur Entwicklung von Kohlendioxyd durch Darüberziehen des Schlauches her. Zuvor hat man das in bekannter Weise mit Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol gereinigte Gaseinleitungsrohr mit dem Wasserverschluß versehen und in die mit alkoholischer Silberlösung gefüllte bauchige Eprouvette bis an ihren Grund eintauchen lassen.

Regelt man die Erhitzung derart, daß die Jodwasserstoffsäure eben nur im Sieden gehalten wird, so ist man bei methoxylhaltigen Substanzen unter diesen Bedingungen in der Lage, das Methoxyl für sich allein zu bestimmen, indem man den Versuch durch Ausspülen des Gaseinleitungsrohres und Weiterverarbeitung des gewonnenen Niederschlages, so wie bei der Methoxylbestimmung ausführlich besprochen, unterbricht. Setzt man nun den Versuch mit einer neu beschickten Vorlage derart fort, daß man die Temperatur allmählich steigert, so erfolgt nach Erreichung einer gewissen, bei verschiedenen Körpern verschieden hoch gelegenen Temperatur über 220° meist noch unter 300° die Abspaltung der Methylgruppen in Form von Jodmethyl. Während die Apspaltung der Methoxylgruppen nach 20 Minuten vollkommen beendigt ist, dauert die Abspaltung der am Stickstoff sitzenden Methylgruppen in der Regel eine Stunde und auch etwas darüber. Die Unterbrechung des Versuches erfolgt durch Verlöschen der Flamme und Abkühlenlassen des Vaselinbades bis gegen 150° bei fortwährend durchstreichendem Kohlendioxydstrom durch Tieferstellen der Vorlage und Abspülen des Gaseinleitungsrohres zum Zwecke der Entfernung der letzten Niederschlagsreste, worauf der Inhalt der Vorlage genau so, wie bei einer Methoxyl-

bestimmung, auf Jodsilber weiterverarbeitet wird. So wie bei der Makroanalyse ist es auch bei der mikroanalytischen Bestimmung der Methylgruppen erforderlich, die Zersetzung und Destillation zu wiederholen. Zu diesem Zwecke stülpt man über das Röhrchen für die Einleitung des Kohlendioxydes einen Schlauch und saugt die in der Vorlage angesammelte Jodwasserstoffsäure vorsichtig in das Kölbchen zurück. Die bauchige Erweiterung über dem Waschapparat hindert den Übertritt von Phosphorsuspension in die für die Jodwasserstoffsäure allein bestimmte Vorlage. Nun beginnt der Versuch von neuem; tatsächlich erhält man bei Erreichung der Zersetzungstemperaturen eine zweite Abscheidung der Jodsilberdoppelverbindung in der Vorlage, und bei manchen Körpern ist noch eine dritte Destillation erforderlich, um bis ans Ende der Reaktion zu gelangen, das dann erst erreicht ist, wenn die Jodsilbermenge unter 0,5% beträgt.

Auch bei der Bestimmung der am Stickstoff sitzenden Methylgruppen hat Herr Dr. Lieb die Absorption in Pyridin versucht. Sie wird hier ebenso ausgeführt, wie sie bei der Methoxylbestimmung beschrieben ist, hat aber für diese Bestimmung eine größere Bedeutung als für die Methoxylbestimmung, denn erfahrungsgemäß wird durch Pyridin nur Jodmethyl mit Leichtigkeit und vollständig absorbiert, während die Jodide der übrigen Alkyle entweder gar nicht oder unvollständig zur Absorption gelangen. Man ist also in der Lage, aus einem Unterschiede zwischen den auf gravimetrischem Wege und titrimetrischem Wege gewonnenen Zahlen zu entscheiden, ob alle durch die gravimetrische Methode ausgewiesenen Methylgruppen auch wirklich Methylgruppen sind oder nicht.

Einige Analysenbeispiele für die mikroanalytische Bestimmung der Methylimidgruppe.

a) Gewichtsanalytisch:

Theobromin $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$.

1. 3,780 mg : 1. Destillation 8,45 mg AgJ = 14,30% CH_3.
2. „ 0,74 mg AgJ = 1,25% CH_3.

9,19 mg AgJ = 15,55% CH_3.
2 CH_3 ber.: = 16,68% CH_3.

2. 4,005 mg: 1. Destillation 4,22 mg AgJ = 6,74% CH_3.
2. „ 3,64 mg AgJ = 5,82% CH_3.
3. „ 1,66 mg AgJ = 2,62% CH_3.
4. „ 0,73 mg AgJ = 1,19% CH_3.

10,25 mg AgJ = 16,37% CH_3.
2 CH_3 ber.: = 16,68% CH_3.

Atropin: $C_{17}H_{23}NO_3$.

5,740 mg: 1. Destillation 4,16 mg AgJ = 4,64% CH_3.
2. „ 0,54 mg AgJ = 0,60% CH_3.

4,70 mg AgJ = 5,24% CH_3.
1 CH_3 ber.: = 5,20% CH_3.

Kokain-Hydrochlorid: HCl. $N(CH_3)C_7H_{10}\begin{matrix}OCOC_6H_5\\COOCH_3\end{matrix}$.

4,633 mg: 3,20 mg AgJ = 4,42% CH_3 am Sauerstoff.
3,13 mg AgJ = 4,34% CH_3 am Stickstoff.
1 CH_3 ber.: 4,42%

b) maßanalytisch:
Theobromin: $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$.

5,628 mg: 1. Destillation 5,76 ccm $^1/_{100}$ n-$AgNO_3$ = 15,37% CH_3.
2. „ 0,64 ccm $^1/_{100}$ n-$AgNO_3$ = 1,71% CH_3.

6,40 ccm $^1/_{100}$ n-$AgNO_3$ = 17,08% CH_3.
2 CH_3 ber.: = 16,68% CH_3.

XIII. Die Bestimmung des Molekulargewichtes in kleinen Mengen organischer Substanzen nach dem Prinzip der Siedepunktserhöhung.

Für die Bestimmung der Temperatur kleiner Flüssigkeitsmengen ist durch die glänzenden Leistungen der Firma Siebert & Kühn in Kassel ein so ausgezeichnetes Hilfsmittel in seinen neuen Beckmannschen Thermometern geschaffen worden, daß es für mich schon im Jahre 1912 verlockend war, Molekulargewichtsbestimmungen in kleinen Substanzmengen zu versuchen. Wenn wir an die Berechnung desselben aus der Siedepunktserhöhung denken, so ergibt sich, daß wir durch Herabdrücken der Menge eines Lösungsmittels auch eine proportionale Verminderung der

angewendeten Substanzmenge vornehmen können. Außer ihren vorzüglichen Thermometern fertigte mir die genannte Firma auch ein entsprechend verkleinertes Siedegefäß mit Innenkühler an, in welchem bei Anwendung von etwa 3 g kleinen Platintetraedern 1,5 ccm Flüssigkeit erforderlich waren, um die klein dimensionierte Quecksilberkugel des Thermometers allseits zu umspülen. Bei den Versuchen, nach den bisher angewendeten Prinzipien das Lösungsmittel im Sieden zu erhalten, ergab sich die Unmöglichkeit, eine Konstanz des Siedepunktes zu erzielen. Erst als von dem Prinzipe, eine ruhende Luftmasse zu erhitzen, abgegangen und die Versuchsanordnung so gewählt wurde, daß die in gleichmäßiger Bewegung befindliche Luft erwärmt und am Siedegefäß vorbeistreichen gelassen wurde, konnte ein Gleichbleiben der abgelesenen Temperatur innerhalb mehrerer Minuten erzielt werden. Damit waren die Grundlagen für die Konstruktion eines Apparates gegeben, der es gestattet, mit einer einmaligen Eintragung von 7—10 mg Substanz bei 1,5 ccm Lösungsmittel eine Ermittlung des Molekulargewichtes vorzunehmen.

Schon bei den ersten gelungenen orientierenden Versuchen, bei denen ich mich bereits der Mitarbeit des Herrn Dr. Hans Lieb erfreute, wurden zur Verhinderung der Luftkonvektion und um dem bewegten Luftstrom eine bestimmte Bahn vorzuschreiben, ineinandergesteckte Glasröhren und Glaszylinder angewendet.

Der heute von mir verwendete Apparat, dessen Gesamtansicht durch Fig. 33 und dessen innere Einrichtung durch Fig. 34 dargestellt wird, besteht im wesentlichen aus einem Stativ, in dem eine Stange vertikal verschoben und festgeklemmt werden kann. An dieser befinden sich zwei Klemmen, von denen die untere das Siedegefäß und die obere das im Siedegefäß steckende Beckmannsche Thermometer faßt. Diese Einrichtung gestattet es, diese beiden wichtigsten Teile des Apparates in den Heizraum einzubringen und aus demselben zu entfernen, ohne ihre gegenseitige Lage zu verändern.

Die Heizvorrichtung ist auf einem zentral durchlochten Messingteller T von 90 mm Durchmesser aufgebaut, der mit einem Träger am Stativfuß angebracht ist. An diesem Metallteller ist auf drei Füßen stehend ein ebenfalls durchlochtes, kreisrund abgedrehtes Hartgummistück angeschraubt, welches nach oben drei vorstehende Rillen besitzt. Diese Rillen dienen dazu, zwei Zylinder Cy_2Cy_3 in

konzentrischer Lage gegeneinander zu erhalten, während der größte, der äußere Cy_1, auf dem vorerwähnten großen Metallteller seinen Platz findet. Die Anordnung dieser drei Zylinder ist ohne weiteres aus den beistehenden Zeichnungen ersichtlich. Ihre Dimensionen sind: Der äußere hat eine Höhe von 140 mm und einen Durchmesser von 84 mm, der zweite eine Höhe von 120 mm und einen Durchmesser von 48 mm, der dritte, der innerste, ist ein oben abgeschnittener Rundbrenner-Lampenzylinder von 110 mm Höhe und einem Durchmesser an der Basis von 36 mm und im zylindrischen Teil von 26 mm. Über seiner verjüngten Stelle ist ein kreisrundes Kupfer- oder Messingdrahtnetz *Dr* angebracht, um den hier aufsteigenden Luftstrom in seinem ganzen Querschnitt gleichmäßig zu erwärmen. Über diesen ist an seinem oberen Ende ein vierter einfacher Zylinder Cy_4 von 26 mm Höhe und einem Durchmesser von 36 mm mittels dreier dazwischengelegter Asbestpappestreifen darüberge-

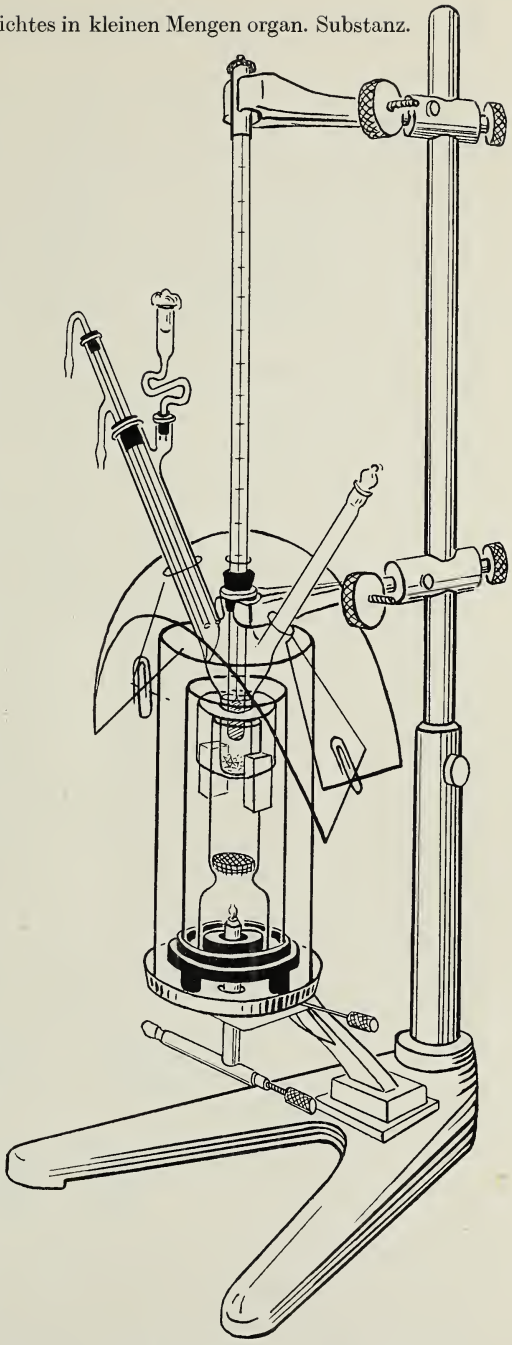


Fig. 33. Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung an kleinen Substanzmengen. ($^1/_4$ natürl. Größe.)

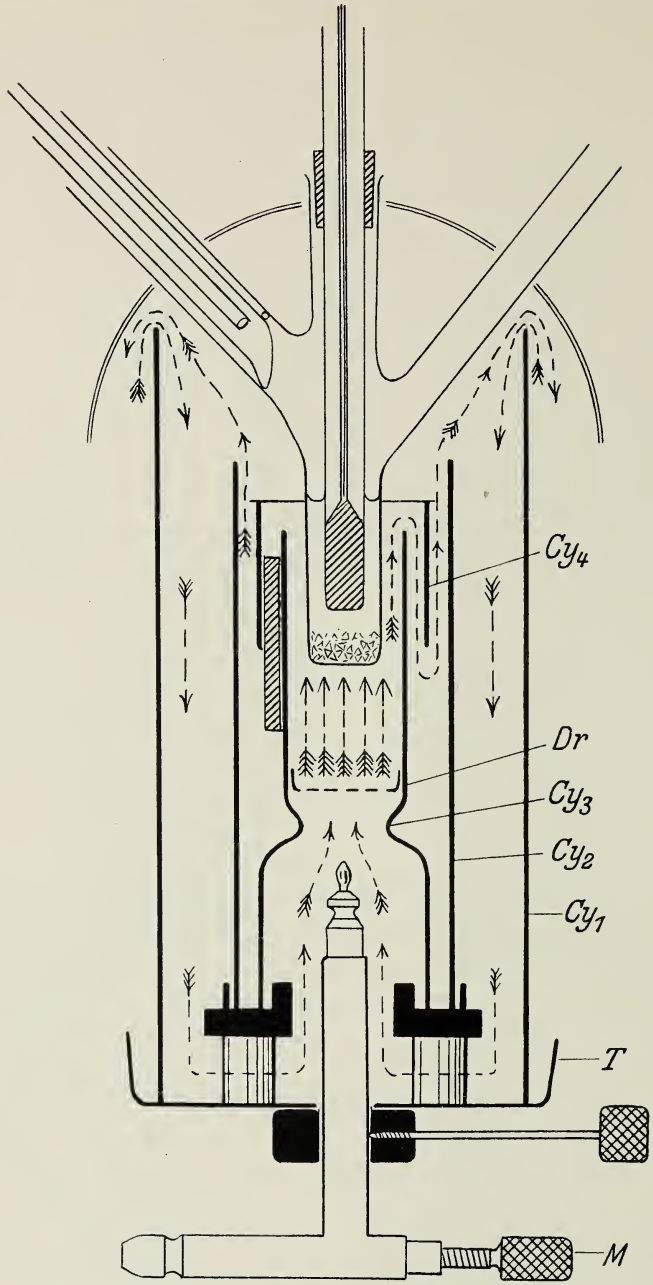


Fig. 34. Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung an kleinen Substanzmengen (Durchschnitt). ($^2/_3$ natürl. Größe.)
T Teller, *M* Mikrobrenner, Cy_1, Cy_2, Cy_3, Cy_4 oben mit angekitteter Glimmerplatte: die 4 Glaszylinder, *Dr* Drahtnetz.

schoben. An seinem oberen Rand ist eine Glimmerplatte mit Wasserglas allenthalben festgekittet. Aus ihrer Mitte ist mit einem passenden Korkbohrer ein zentrales Loch von 16 mm Durchmesser ausgebohrt, in das der zu erhitzende Teil des Siedegefäßes streng hineinpaßt.

Durch die zentrale Bohrung des Metalltellers sowie des Hartgummistückes kann von unten her ein fein regulierbarer Mikrobrenner mit entleuchteter Flamme bis etwa 15 mm unter das Drahtnetz eingeführt werden.

Bei der Zusammenstellung des Apparates hat man zuerst über den innersten Lampenzylinder den kurzen vierten Zylinder Cy_4, wie er früher genannt wurde, mit den drei Asbeststreifen so anzubringen, daß die Glimmerplatte vom oberen Rand des Lampenzylinders etwa 8—10 mm absteht. Nach Aufsetzen aller Zylinder auf ihre entsprechenden Unterlagen ist es vorteilhaft, sogleich die Flamme anzuzünden, um die Glaszylinder rechtzeitig zu durchwärmen, während man mit der Herstellung und Wägung der Pastillen beschäftigt ist. Für die Ausführung der Bestimmung klemmt man das zuvor mit Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol gewaschene und in einem erwärmten Luftstrom getrocknete Siedegefäß in die untere Klemme, beschickt es mit den unmittelbar zuvor ausgeglühten Platintetraedern, setzt das Beckmannsche Thermometer mit dem gut eingepaßten Kork ein und befestigt sein oberes Ende in die obere Klemme, wobei man zu beachten hat, daß der Abstand des Quecksilbergefäßes bis knapp an die Tetraeder heranreicht, ohne sie zu berühren. Nun lüftet man neuerdings die obere Klemme, entfernt das Beckmannsche Thermometer, um aus einer ausgewogenen Pipette 1,5 ccm Lösungsmittel auf die Platintetraeder zu bringen, verschließt sofort durch Aufsetzen des Thermometers und setzt den Kühler in Tätigkeit. Durch Verschieben des Stabes mit den beiden Klemmen bringt man nun den zu erhitzenden Teil des Siedegefäßes, der sich bisher höher und seitlich vom aufsteigenden heißen Luftstrom befunden hat, über das zentrale Loch der Glimmerscheibe und senkt dort soweit ein, daß das Siedegefäß von der Glimmerplatte in der Höhe des Flüssigkeitsniveaus allseits fest umschlossen wird. Bei weiterem Senken des Siedegefäßes verschiebt sich der vierte Zylinder infolgedessen über den dritten etwas nach unten.

Der Weg, den die Luft aus dem Apparate infolge der Heizung

nimmt, ist aus Fig. 34 deutlich zu entnehmen, ebenso wie der Umstand, daß die gesamte Apparatur von unten und von der Seite gegen Luftströmungen völlig gesichert ist, und daß sie von oben her des Schutzes entbehren würde, wenn man nicht einen solchen in Form einer durchsichtigen Zelluloidplatte anbringen würde. Diese stellt ein Rechteck von 200 mm Länge und 130 mm Breite dar, in dessen Längsmitte drei kreisrunde Löcher mit dem Korkbohrer in einer gegenseitigen Entfernung von je 35 mm für den Durchtritt der drei vom Siedegefäß nach oben ragenden Teile ausgestochen sind. Um diese Zelluloidplatte über den Apparat stülpen zu können, sind in dieselbe von der Mitte ihrer Schmalseiten bis zu den beiden seitlichen Löchern Schnitte geführt und ein dritter von der Mitte der einen Längsseite bis zum mittleren Loch. Nach Aufbringen derselben werden die beiden seitlichen Schnittränder übereinandergezogen und mit üblichen Briefklemmen, wie aus der Zeichnung ersichtlich, befestigt.

Für die Erreichung gleichmäßigen Siedens ist eine Reihe von Bedingungen zu beobachten. Die Regulierung der Flamme hat stets so zu erfolgen, daß man bei maximal geöffnetem Mikrobrenner den Haupthahn, dem das Gas entnommen wird, soweit drosselt, daß die Mikroflamme sichtlich klein wird. Zweitens ist es gut, in den Verlauf der Schlauchleitung eine Quetschhahnregulierung zu verlegen, am besten, indem man in das Schlauchstück, über dem der Quetschhahn angebracht wird, ein Stück Watte oder einige Bindfäden einlegt. Diesen Quetschhahn drosselt man soweit, daß auch dadurch noch weiter eine eben merkliche Verkleinerung der schon durch den Haupthahn kleingemachten Mikroflamme bewirkt wird. Zum Schlusse erst bedient man sich der feinen Schraubenregulierung am Mikrobrenner *M* selbst, um eine noch weitere, eben merkliche Verkleinerung der Flamme zu erzielen. Ich habe überdies noch in den Verlauf der Gasleitung einen kleinen Druckregler nach Art des Druckreglers bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung eingeschaltet, allerdings mit dem Unterschiede, daß diesem das axiale lange Röhrchen im Innern fehlt.

Von größter Wichtigkeit für die Erzielung konstanten Siedens ist der Innenkühler. Kommt es nämlich zum tropfenweisen Rückfluß von kondensiertem Lösungsmittel, so hat das unbedingt ein jedesmaliges Sinken der Temperatur zur Folge. Diese Erscheinung

ist natürlich bei höhersiedenden Lösungsmitteln besonders deutlich. Hat die Spitze des Innenkühlers daher im Innern des Apparates einen größeren Spielraum, so wird jede Berührung des Apparates eine Änderung der Lage dieser Spitze und damit ein Abreißen der rücklaufenden Flüssigkeit zur Folge haben können. Durch Anschmelzen von Glaströpfchen und noch besser, was ich in neuester Zeit verwende, durch Anschmelzen eines kurzen Platindrahtstückes an die Spitze des Kühlers ist eine Unterbrechung des kontinuierlichen Rückflusses zu umgehen.

Der Schutz des Apparates gegen Luftströmungen ist so groß, daß heftige Bewegungen mit einem Tuch in unmittelbarer Nähe keinerlei Änderungen des Thermometerstandes hervorrufen. Hingegen beeinflußt die Sonnenbestrahlung, namentlich wenn sie intermittierend erfolgt, den Stand des Thermometers. Daher führen wir diese Bestimmungen stets vor direktem Sonnenlicht geschützt aus.

Vom Beginne des Siedens an bis zur Erreichung eines gleichbleibenden Standes des Quecksilberfadens, den man mit der Lupe, wie wir sie auch beim Mikroazometer verwenden, beobachtet, verläuft in der Regel ein Zeitraum von 15 Minuten, weil die Glasmassen der Zylinder erst in dieser Zeit eine gleichmäßige Durchwärmung erfahren. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei stärkerem Sieden nicht nur die Temperatur rascher konstant wird, sondern auch die Werte besser ausfallen. Vor jeder Ablesung überwindet man die Trägheit des Quecksilbers durch leises Klopfen mit einem Glasstab, der mit einem Stück Kautschukschlauch überzogen ist, oder abwechselnd mit zwei Fingern. Findet man durch mehrere Minuten den Stand des Quecksilbers bis auf 0,002° gleich, so schreitet man an die Eintragung der zuvor schon in Pastillenform abgewogenen Substanz.

Für die Herstellung von kleinen Pastillen war die Konstruktion einer entsprechenden Pastillenpresse (Fig. 35a, b, c) erforderlich, die nach meinen Angaben vom Universitätsmechaniker F. X. Eigner in Innsbruck ausgeführt worden ist. Sie besteht aus drei Teilen, erstens einer kreisrunden Grundplatte von 45 mm Durchmesser, die oben eben poliert ist; zweitens einer ebenso großen Stahlplatte von 9 mm Dicke mit einem zentral ausgebohrten glattwandigen Loch von 2 mm Durchmesser, das sich nach oben hin trichterförmig erweitert. Legt man diese Platte auf die Grund-

platte auf, mit der trichterförmigen Erweiterung nach oben, so wird die axiale Bohrung derselben unten durch die Grundplatte abgeschlossen. Durch Einbringen der Substanz in das Bohrloch von der trichterförmigen Erweiterung aus und einmaliges Nachstopfen mit dem in die Bohrung genau passenden Zapfen des mit Griff ausgestatteten Stopfers gelingt es, durch verhältnismäßig leichten Handdruck eine fest zusammenhaltende Pastille in den Raum zu pressen. Um sie aus der Pastillenkammer zu entfernen (Fig. 35c), schiebt man einen 8 mm breiten Metallring zwischen

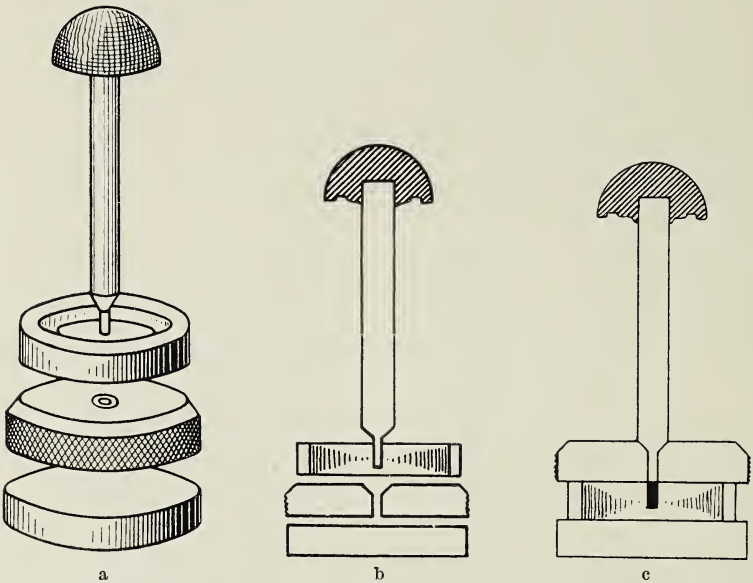


Fig. 35. a) Pastillenpresse, Ansicht, b) Durchschnitt, c) Auspressen der fertigen Pastille. ($^1/_2$ natürl. Größe.)

die Grundplatte und die die Pastille in ihrem Innern tragende Platte, stößt die Pastille mit einem kurzen Schlag auf den Stopfer durch, worauf sie innerhalb des Ringes auf die Grundplatte zu liegen kommt.

Erfahrungsgemäß empfiehlt es sich, in dieser Weise Pastillen im Gewichte von 7, höchstens 10 mg anzufertigen. Sie werden in Substanzröhrchen, wie sie bei der Stickstoffbestimmung Verwendung finden, mit einer Genauigkeit von nur 0,01 mg gewogen und die erste sofort in den Apparat eingetragen, sobald der Siedepunkt konstant geworden ist. Nach erfolgter Lösung steigt der Siede-

punkt erst allmählich, dann rasch, um sich sofort wieder unverrückt einzustellen, was in längstens 2—3 Minuten der Fall ist. Darnach trägt man die zweite Pastille ein, so daß also die eigentliche Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz mit zwei Eintragungen, wenn alle Versuchsbedingungen korrekt sind, in längstens 5—6 Minuten beendigt ist.

Da die Wiedergewinnung der gelösten Substanz nach einer solchen Bestimmung heutzutage keinerlei Schwierigkeiten mehr bietet, wird es in den meisten Fällen möglich sein, nach erfolgtem Umkristallisieren des Gewonnenen noch über ein Material von 12—15 mg zu verfügen, in denen alle Elemente bestimmt werden können. Welchen wissenschaftlichen Wert die Eröffnung der Möglichkeit besitzt, nicht nur die elementare Zusammensetzung, sondern sogar die Größe des Molekulargewichtes einer geringen Menge einer überaus wertvollen Substanz zu ermitteln, bedarf wohl keiner näheren Begründung.

Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Äthylalkohol als Lösungsmittel.

$L = 1{,}175$
$K = 11{,}5$

Naphtalin, Mol.-Gew.: 128.

$s_1 = 14{,}44$ mg	$s_2 = 28{,}42$ mg
$\Delta_1 = 0{,}112°$	$\Delta_2 = 0{,}211°$
$M_1 = 126$	$M_2 = 132$

Biliansäurediäthylester, Mol.-Gew.: 506.

$s_1 = 14{,}00$ mg	$s_2 = 22{,}31$ mg
$\Delta_1 = 0{,}028°$	$\Delta_2 = 0{,}044°$
$M_1 = 489$	$M_2 = 496$

II. Benzol als Lösungsmittel.

$L = 1{,}34$ g
$K = 26{,}7$

Azobenzol Mol.-Gew.: 182.

$s_1 = 9{,}67$ mg	$s_2 = 22{,}57$ mg
$\Delta_1 = 0{,}102°$	$\Delta_2 = 0{,}245$
$M_1 = 189$	$M_2 = 184$

Methylbenzanthrachinon Mol.-Gew. 272.

$s_1 = 10{,}28$ mg	$s_2 = 17{,}71$ mg
$\Delta_1 = 0{,}079°$	$\Delta_2 = 0{,}128°$
$M_1 = 259$	$M_2 = 276$

III. Eisessig als Lösungsmittel:

$L = 1{,}598$ g
$K = 30{,}0$

Anthrachinon Mol.-Gew. 208.

$s_1 = 11{,}68$ mg	$s_2 = 20{,}46$ mg
$\Delta_1 = 0{,}107°$	$\Delta_2 = 0{,}191°$
$M_1 = 205$	$M_2 = 201$

Diphtaloyl-o-Naphtylendiamin Mol.-Gew. 418.

$s_1 = 12{,}43$ mg	$s_2 = 19{,}83$ mg
$\Delta_1 = 0{,}055°$	$\Delta_2 = 0{,}091°$
$M_1 = 424$	$M_2 = 409$

IV. Azeton als Lösungsmittel:

$L = 1{,}20$ g
$K = 16{,}7$

Azobenzol Mol.-Gew. 182.

$s_1 = 8{,}30$ mg	$s_2 = 15{,}50$ mg
$\Delta_1 = 0{,}063°$	$\Delta_2 = 0{,}110°$
$M_1 = 183$	$M_2 = 196$

Verbindung $C_{18}H_{16}N_2O$ Mol.-Gew. 276.

$s_1 = 13{,}11$ mg	$s_2 = 23{,}94$ mg
$\Delta_1 = 0{,}066°$	$\Delta_2 = 0{,}113°$
$M_1 = 276$	$M_2 = 295$

XIV. Notizen über die Reinigung kleiner Substanzmengen.

Die Reinigungsoperationen an kleineren Substanzmengen, etwa einigen Zentigrammen, ist allenthalben bekannt und geübt; handelt es sich aber darum, mit noch kleineren Substanzmengen, wenigen Milligrammen, sein Auslangen zu finden, so ist noch größere Vorsicht und zweckmäßigeres Vorgehen erforderlich, um die unvermeidlichen Verluste auf das kleinste Maß zu beschränken.

Für das Umkristallisieren solch geringer Mengen, etwa

des Rückstandes nach einer Mikro-Molekulargewichtsbestimmung, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Gefäße die abgesprengten 40—50 mm langen unteren Enden gewöhnlicher Reagenzgläser von etwa 14 mm Durchmesser zu verwenden. Beim Ablaufenlassen ihres Randes ist es leicht möglich, einen kleinen Schnabel anzubringen (Fig. 36). In solchen Gefäßen läßt sich die Lösung über der kleingedrehten entleuchteten Flamme des Mikrobrenners bereiten, ohne, wie in engeren Gläschen, befürchten zu müssen, daß sie infolge eines Siedeverzuges hinausgeschleudert wird, wenn in dem schräg gehaltenen Gefäß mit einem kleinen Glasquirl beständig gerührt wird. Diesen bereitet man sich aus einem durch Ausziehen vor der Flamme gewonnenen Glasstab von 1 mm Dicke und etwa 120 mm Länge. Ein Ende desselben ist vor der Flamme zu einem schräghängenden Glastropfen von 2—3 mm Durchmesser verdickt, während das andere Ende zylindrisch bleibt, um beim Gebrauch zwischen Daumen und Zeigefinger hin und her gerollt zu werden.

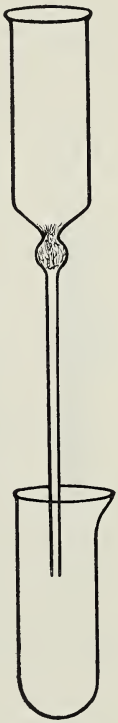


Fig. 36. Mikrotrichter und Mikrobecher. (Nat. Größe.)

Die Filtration heiß bereiteter Lösungen, die in diesem Falle besser nicht völlig gesättigt sein sollen, erfolgt am einfachsten über Watte oder Asbest als Filtermasse, die in die sog. Mikrotrichterchen (Fig. 36) trocken eingeführt und leicht festgedrückt wird. Die letzteren bereitet man sich aus den oberen Enden gewöhnlicher Reagenzgläser, die etwa 40 mm vom Rande vor der Flamme zu einem 1,5—2 mm weiten und etwa 40—50 mm langen Röhrchen verjüngt werden. Die im übrigen plötzlich übergehende Stelle des weiten Teiles in das enge Röhrchen besitzt eine nur angedeutet kugelige Erweiterung von etwa 5 mm Durchmesser zur Aufnahme der Filtermasse.

Die filtrierte Lösung fängt man am besten in einem der früher verwendeten kurzen, weiten Reagenzgläser auf, wo man sie unter beständigem Quirlen nach Belieben über dem Mikrobrenner eindampft. Durch Quirlen der hernach abgekühlten Lösung gelingt es sogar, Substanzen, die sonst sehr träge kristallisieren, im Verlaufe von wenigen Minuten zur Ausscheidung zu bringen.

Für das Absaugen von so gewonnenen Kristallisationen im

Gewichte von nur wenigen Milligrammen leistet ganz besonders gute Dienste die Mikronutsche (Fig. 37) von Emil Schwinger, die in ihrer Konstruktion etwas an Haushofers Papierfilter erinnert. Sie besteht aus einer 100 mm langen dickwandigen Glasröhre von 10 mm im äußeren Durchmesser und einen Innendurchmesser von 2—2,5 mm. Ihr oberes Ende ist senkrecht zur Längsachse eben abgeschliffen und poliert, das untere hingegen abgeschrägt, um das Abtropfen zu erleichtern. Aus Röhren gleichen äußeren Durchmessers, die nur ein um höchstens 1 mm weiteres Lumen haben können, ist der trichterförmige erweiterte Oberteil angefertigt. Er hat eine Länge von 45 mm und ist im Bereiche von 35 mm seiner Länge auf eine innere Weite von 10 mm erweitert. Das unerweitert gebliebene untere Ende ist ebenfalls senkrecht zur Achse eben abgeschliffen und poliert, so daß es auf die obere Schlifffläche der früher erwähnten Glasröhre ziemlich gut paßt. Diese beiden Glasstücke werden durch ein entsprechendes Schlauchstück, das über beide zur Hälfte übergreift, in gegenseitiger Lage festgehalten, nachdem man ein mit dem Korkbohrer ausgeschnittenes, kreisrundes Hartfilterstück zwischen die beiden Schlifflächen gebracht hat. Für die Zwecke des Absaugens von Kristallisationen befestigt man den röhrenförmigen Unterteil dieser Mikronutsche mittels eines ausgebohrten Kautschukpfropfens in einem gewöhnlichen kleinen Absaugekolben, oder wenn es sich darum handelt, auch die Mutterlage quantitativ zu gewinnen, in der mittleren Tubulatur einer doppelt tubulierten und auf einer Glasplatte aufgeschliffenen Glasglocke. Zum Auffangen des Filtrates stellt man unter die Glasglocke eine kleine Abdampfschale. Der Gebrauch dieser Vorrichtungen erklärt sich von selbst. Es wäre hier nur noch zu erwähnen, daß sich zum Aufbringen der Kristallisationen und zum Nachwaschen derselben kleine Spritzflaschen mit feiner Ausflußöffnung, die man sich aus gewöhnlichen Reagenzgläsern anfertigt, als besonders angenehm im Gebrauch erwiesen haben. Nachdem alles Flüssige abgetropft ist, schiebt man das Kautschukverbindungsstück völlig auf den Glasunterteil und bringt den nun frei gewordenen Glasoberteil samt Papierfilter auf ein Uhrglas, über dem man die Kristalle aus dem engen

Fig. 37. Mikronutsche von Schwinger. ($^1/_2$ natürl. Größe.)

Lumen des Glasoberteiles mit einem ziemlich gut passenden, quer abgeschnittenen, scharfkantigen Glasstab herausschiebt.

Für die Reinigung kleiner Flüssigkeitsmengen durch Destillation im Vakuum wurde von mir wiederholt ein kleines Apparatchen (Fig. 38) angewendet, das man sich leicht aus einem einzigen Reagensglas gewöhnlicher Größe bereiten kann. Zu diesem Zweck zieht man sich zuerst am Boden des Reagensglases eine feine Kapillare von etwa 200 bis 300 mm Länge. Den übriggebliebenen Teil des Reagensglases zieht man an zwei Stellen zu etwa 2 mm weiten und 20 bis 25 cm langen Kapillaren so aus, daß zwischen ihnen und der erst angefertigten feinen Kapillare Rohrabschnitte von unverändertem Querschnitt des Reagensglases in der Länge von etwa 35 mm übrigbleiben. In der rußenden Flamme wird das so gewonnene lange Glasobjekt entsprechend der beigesetzten Zeichnung (Fig. 38)

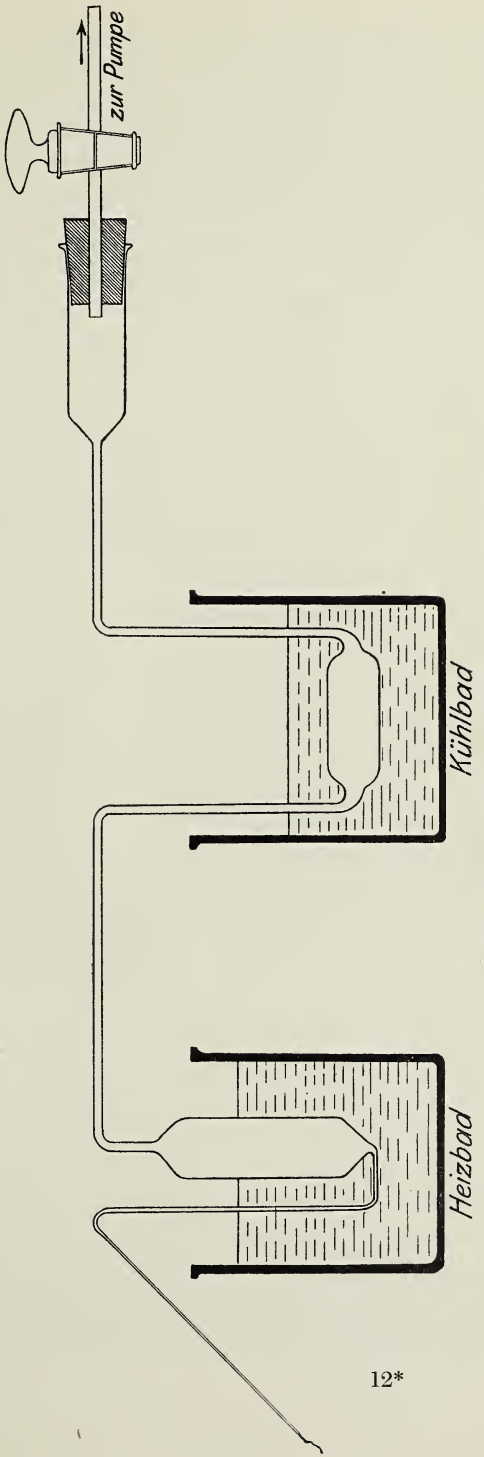


Fig. 38. Mikrovakuum-Destillation. (Natürl. Größe.)

gebogen. In den Mündungsteil bringt man mittels eines einfach gebohrten Korkes einen Glashahn, der die Verbindung mit der Pumpe herstellt. Dieser Glashahn wird in einem Stativ horizontal eingeklemmt und trägt den übrigen Apparat, der weiter keine Unterstützung erhält. Infolge der hohen Elastizität des Glases ist der so hergestellte Apparat wider alles Erwarten sehr wenig zerbrechlich.

Die zu destillierende Flüssigkeit saugt man nach dem Einschalten der Pumpe durch das offene Ende der Endkapillare in den vertikal stehenden Destillationsraum. Hernach zieht man das Ende dieser Kapillare in der Bunsenflamme haarfein aus, um während der Destillation nur minimalen Luftmengen regelmäßig den Durchtritt zur Vermeidung des Siedeverzuges zu gestatten; denn bei zu weiten Kapillaren kann es zum Hinüberschleudern nicht destillierter Flüssigkeitsanteile kommen. Sowohl der vertikal stehende Destillationsraum als die horizontal gerichtete Vorlage finden in zwei Bechergläsern oder kleinen Töpfen auf Stativen Platz, von denen das erstere mit der entsprechenden Heizflüssigkeit, das letztere mit einem, wenn nötig durch Eis gekühlten Kühlbad beschickt ist. Es ist selbstverständlich, daß bei dieser Anordnung während der Destillation nur die Temperatur des Heizbades und nicht die der destillierenden Flüssigkeit gemessen werden kann. Nach Beendigung der Destillation wird das in der Vorlage angesammelte Destillat bis zur weiteren Verwendung durch Zuschmelzen der beiden kapillaren Ansätze vor weiteren Veränderungen gesichert. Mit Vorliebe habe ich allen Fachgenossen, die bei mir auch die Verbrennung von Flüssigkeiten üben wollten, die Reinigung von Nitrobenzol auf diesem Wege durchzuführen empfohlen.

Für die Reinigung kleinster Substanzmengen durch Sublimation hat sich der schon in einem früheren Abschnitt beschriebene sog. Regenerierungsblock als sehr brauchbar erwiesen. Soll die Sublimation bei gewöhnlichem Druck vorgenommen werden, so genügt es meist, den zu reinigenden Körper in ein etwa 200 mm langes, einseitig geschlossenes Glasrohr von 7 mm äußeren Durchmesser einzubringen, dessen geschlossenes Ende in den Regenerierungsblock eingebracht wird. Die Möglichkeit, daselbst die Temperatur zu kontrollieren, gestattet es, diesen Vorgang mit großer Sorgfalt und ohne Überschreitung der eben erforderlichen

Temperatur durchzuführen. Sind für die Sublimationen höhere Temperaturbereiche erforderlich, als sie mit dem Mikrobrenner des Regenerierungsblockes erreicht werden können, so lassen sich diese leicht durch einen schräg hingestellten Bunsenbrenner erzielen. Soll gleichzeitig ein indifferentes Gas durchgeschickt werden, so bedient man sich eines etwas längeren Rohres mit einer kapillaren Verengung im ersten Drittel desselben, auf die zunächst eine Lage Asbest und hierauf der zu reinigende Körper gebracht wird. An das kürzere, aus dem Regenerierungsblock vorragende Ende des Röhrchens schließt man den entsprechenden Gasentwicklungsapparat an. Bei der Sublimation im Vakuum bedient man sich natürlich des ersterwähnten einseitig geschlossenen Rohres, dessen offenes Ende durch einen darübergezogenen Schlauch mit der Pumpe verbunden ist. In allen Fällen gewinnt man den gereinigten Körper nach durchgeführter Sublimation dadurch, daß man den Bereich der Röhre herausschneidet, wo sich das Sublimat angesammelt hat, um es von dort leichter mit einem reinen scharfkantigen Glasstab auf ein Uhrglas herauszuschaben.

XV. Die Berechnung der ausgeführten Mikroanalysen.

Sie wird nun wohl ausschließlich auf logarithmischem Wege mit genauen Atomgewichten unter Benutzung der logarithmischen Rechentafeln für Chemiker von F. W. Küster durchgeführt. Ich verweise hier ausdrücklich auf die „Erläuterungen", die Küster zu Tafel 6 in der 14. Auflage seines Büchleins (S. 54—59) gibt, und möchte noch besonders hervorheben, daß man niemals die Mühe scheuen darf, bei der Berechnung des Prozentgehaltes einer Formel die Rechnung für sämtliche darin enthaltene Elemente, auch dann, wenn nur ein oder zwei Elemente in Frage kommen, durchzuführen, also auch für den Sauerstoff, weil man nur, wenn die Summe sämtlicher Prozentzahlen den Wert von 100 ergibt, die Gewähr hat, fehlerfrei gerechnet zu haben. Für die Berechnung der Analysen sollen im nachfolgenden, genau so wie Küster es empfiehlt, die entsprechenden Faktoren und ihre Mantissen angegeben werden. Außerdem dürfte es vielleicht dem Mikroanalytiker angenehm sein, Umrechnungsfaktoren für die maßanalytische Bestimmung des

Schwefels unter Anwendung von $^1/_{70}$ n-Lösungen zu finden, sowie jene Zahlen, die bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode bei Anwendung von nur 1,50 cm der häufigst verwendeten Lösungsmittel gebraucht werden.

Da in Küsters logarithmischen Rechentafeln leider die Multipla für die Methoxyl-, Äthoxyl-, Methyl- sowie für die Carboxylgruppe fehlen, sind auch diese, da man sie besonders häufig bei der Formelberechnung braucht, hier aufgenommen worden.

Gesucht:	Gefunden:	Faktor:	Log:
C	CO_2	0,2727	43573
H	H_2O	0,1119	04884
Cl	AgCl	0,2474	39337
Br	AgBr	0,4256	62896
J	AgJ	0,5405	73283
S	$BaSO_4$	0,1374	13792
K	K_2SO_4	0,4487	65198
Na	Na_2SO_4	0,3238	51026
Mg	MgO	0,6032	78044
Ca	$CaSO_4$	0,2943	46883
Ba	$BaSO_4$	0,5885	76971
Co	$CoSO_4$	0,3804	58019
Cr	Cr_2O_3	0,6842	83519
Al	Al_2O_3	0,5303	72455
Fe	Fe_2O_3	0,6994	84473
Mn	$MnSO_4$	0,3638	56083
Cu	CuO	0,7989	90250
Pb	$PbSO_4$	0,6831	83449
	PbO	0,9283	96768
	PbO_2	0,8662	93760
Sn	SnO_2	0,7881	89657
$O \cdot CH_3$	AgJ	0,13213	12100
$O \cdot C_2H_5$	AgJ	0,19182	28290
CH_3	AgJ	0,09064	80609

1 ccm einer $^1/_{70}$n-Lösung entspricht 0,2291 mg S; log.: 35 997

1 ccm einer $^1/_{100}$n-Silbernitratlösung entspricht:

0,3102 mg $O \cdot CH_3$ log.: 49 170

0,1502 mg CH_3 log.: 17 679

Multipla von:

$O \cdot CH_3$			$O \cdot C_2H_5$	
1.	31,02(4)	49 170	1. 45,04	65 360
2.	62,05	79 273	2. 90,08	95 463

3.	93,07	96 881	3.	135,12	13 072
4.	124,10	09 376	4.	180,16	25 568
5.	155,12	19 167	5.	225,20	35 257
6.	186,14	26 985	6.	270,24	43 175
	CH_3			COOH	
1.	15,02(4)	17 679	1.	45,008	65 329
2.	30,05	47 781	2.	90,016	95 431
3.	45,07	65 391	3.	135,024	13 039
4.	60,10	77 884	4.	180,032	25 534
5.	75,12	87 576	5.	225,040	35 226
6.	90,14	95 494	6.	270,048	45 144

Berechnung des Molekulargewichtes.

$$M = K\frac{100 \cdot s}{L \cdot \Delta t} = 100 \cdot \frac{K}{L} \cdot \frac{s}{\Delta_t}$$

M = gesuchtes Molekulargewicht,
K = Siedepunktskonstante,
s = Gewicht der angewendeten Substanz,
L = Gewicht des Lösungsmittels,
Δt = beobachtete Siedepunktserhöhung.

Azeton (Siedepunkt 56,3°, $d_{15°} = 0{,}797$)

$v = 1{,}50$ ccm $\qquad \frac{K}{L} = 13{,}96$

$L = 1{,}196$ g $\qquad \log\frac{K}{L} = 14\,499$

$K = 16{,}7$

Äthylalkohol (Siedepunkt 78°, $d_{15°} = 0{,}793$)

$v = 1{,}50$ ccm $\qquad \frac{K}{L} = 9{,}664$

$L = 1{,}190$ g $\qquad \log\frac{K}{L} = 98\,515$

$K = 11{,}5$

Benzol (Siedepunkt 80°, $d_{15°} = 0{,}885$)

$v = 1{,}50$ ccm $\qquad \frac{K}{L} = 20{,}11$

$L = 1{,}328$ g $\qquad \log\frac{K}{L} = 30\,331$

$K = 26{,}7$

Eisessig (Siedepunkt 118°, $d_{15°} = 1{,}063$)

$v = 1{,}50$ ccm $\qquad \frac{K}{L} = 18{,}77$

$L = 1{,}598$ g $\qquad \log\frac{K}{L} = 27\,354$

$K = 30{,}0$

XVI. Verzeichnis einiger Arbeiten,

die mit Hilfe der hier beschriebenen mikroanalytischen Verfahren ausgeführt wurden.

Monatshefte für Chemie.

Bd. 33 (1912): R. Weitzenböck und H. Lieb, Eine Synthese des Chrysens. S. 561. C—H—.

G. Goldschmiedt, Über das Ratanhin. S. 1381. C—H—; N—; —O.CH_3.

Bd. 34 (1913): J. Pollak, Über das Dithiobrenzkatechin. S. 915. C—H—; S—.

K. Brunner, Über Chinonkarbonsäureester. S. 919. C—H—; —O.CH_3.

E. Zerner und v. Löti, Zur Kenntnis des Euxanthons. S. 988. C—H—.

Bd. 35 (1914): F. v. Hemmelmayr, Über einige Derivate von Di- und Trioxybenzoesäuren. S. 1. C—H—; —O.CH_3.

I. Herzig und R. Stanger, Zur Kenntnis der Euxanthinsäure. S. 57. C—H—.

E. Philippi, Lineares Dinaphtanthracen. S. 375. C—H—.

G. Goldschmiedt und O. v. Fränkel, Über γ-p-Oxyphenylpropylamin. S. 383. C—H—; —O.CH_3; Cl—; J—; Pt.

I. Herzig und F. Faltis, Zur Kenntnis der Bixins. S. 1006. C—H—.

E. Zerner und R. Waltuch, Zur Kenntnis der Pentosurie. S. 1025. N—; C—H—.

I. Pollak, Über Sulfurierung der Thiophenoläther. S. 1445. C—H—; N—; S— (gewichtsanalytisch); S— (maßanalytisch).

I. Pollak und A. Wienerberger, Über substituierte meta-Dimerkaptobenzole. S. 1467. C—H—; S—; Cl—.

Bd. 36 (1915): E. Philippi und E. Spenner, Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak und Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren. S. 97. C—H—; N—.

A. Eckert und K. Steiner, Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid. S. 175. C—H—; Cl—.

A. Eckert und K. Steiner, Versuche über Perhalogenisierung des Anthrachinons. S. 269. Cl—; Br—.

K. Brunner, Eine neue Darstellungsweise von Triazolen. S. 509. C—H—; N—; Ag—.

Bd. 37 (1916): H. Wolchowe, Triazole aus Dibenzamid, beziehungsweise Diparatoluylamid und Hydrazinsalzen. S. 473. C—H—; N—.

Zeitschrift für physiologische Chemie.

Bd. 77 (1912): E. Abderhalden, Bildung von Homogentisinsäure nach Aufnahme großer Mengen von l-Tyrosin per os. S. 457. C—H—; H_2O—; Pb—; N—.

Bd. 83 (1913): H. Escher, Über den Farbstoff des corpus luteum. S. 205. C—H—.

Bd. 86 (1913): E. Abderhalden und Mitarbeiter, d,l-Aminocapronsäure. S. 454. C—H—; N—.

Bd. 87 (1913): Hans Einbeck, Über das Vorkommen von Bernsteinsäure im Fleischextrakt frischen Fleisches. S. 145. C—H—.

R. Willstätter und M. Fischer, Untersuchungen über den Blutfarbstoff I. S. 486. C—H—; N—.

Bd. 88 (1913): A. Kossel und S. Edlbacher, Über einige Spaltungsprodukte des Thynnins und Percins. S. 186. C—H—; N—.

Bd. 90 (1914): H. Einbeck, Über das Vorkommen von Fumarsäure im frischen Fleisch. S. 301. C—H—.

A. Windaus und A. Ullrich, Über die Einwirkung von Kupferhydroxydammoniak auf Traubenzucker. S. 366. N—.

Bd. 92 (1914): A. Windaus und A. Ullrich, Über die Einwirkung von Zinkhydroxydammoniak auf Rhamnose. S. 276. C—H—; N—.

Bd. 93 (1914—1915): Karl Th. Mörner, Eine wohl charakterisierte organische Schwefelverbindung, erhalten aus Proteinstoffen bei Behandlung derselben mit Salpetersäure. S. 188. C—H—.

A. Kossel und S. Edlbacher, Einige Bemerkungen über das Histidin. S. 396. C—H—; N—.

Bd. 94 (1915): A. Kossel und S. Edlbacher, Beiträge zur chemischen Kenntnis der Echinodermen. S. 264. C—H—; N—. Molekulargewichtsbestimmungen.

Bd. 95 (1915): H. Fischer, Über das Urinporphyrin I. S. 50. C—H—; N—; —O.CH_3; Cu—; Fe—; Cl—.

P. Brigl, Synthetische Beiträge zur Kenntnis der Cerebronsäure. S. 190. C—H—; N—.

Karl Th. Mörner, Über aus Proteinstoffen bei tiefgreifender Spaltung mit Salpetersäure erhaltene Verbindungen. S. 286. C—H—; N—.

Bd. 96 (1915): H. Fischer, Über das Kotporphyrin. S. 148. C—H—; N—; —O.CH_3; Cu—; Fe.

H. Fischer, Zur Kenntnis des Phylloerythrins. S. 292. C—H—; N—.

Bd. 97 (1916): H. Wieland und H. Sorge, Untersuchungen über die Gallensäuren II. S. 23. C—H—.

H. Fischer, Beobachtungen am frischen Harn und Kot von Porphyrinpatienten. S. 148. N—; Zn—.

Liebigs Annalen der Chemie.

Bd. 394 (1912): R. Scholl und Ch. Seer, Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid. S. 111. C—H—.

Bd. 398 (1913): Ch. Seer und R. Scholl, Zur Synthese des Violanthrons. S. 82. C—H—; N—.

Bd. 399 (1913): O. Dimroth, Über die Karminsäure. S. 35. C—H—.

Bd. 400 (1913): R. Willstätter und Mitarbeiter, Über den Abbau der beiden Chlorophyllkomponenten durch Alkalien. S. 147. C—H—; N—.

R. Willstätter und M. Fischer, Die Stammsubstanzen der Phylline und Porphyrine. S. 182. C—H—; N—.

Bd. 401 (1913): Fr. Straus, Zur Kenntnis des Physostigmins I. S. 350. (Fußnote S. 371.) C—H—; N—; Cl—; Au; CH_3 am N—.

Bd. 406 (1914): Fr. Straus, Über Physostigmin II. S. 332. C—H—; —N—CH_3; N—; Au.

Bd. 407 (1914): W. Steinkopf, Studien in der Thiophenreihe VI. S. 94. S—.

Bd. 409 (1915): G. K. Almström, Über einige Pyrrolabkömmlinge. S. 291. C—H—; N—.

Bd. 411 (1916): P. Pfeiffer, Lichtchemische Synthese von Indolderivaten. S. 72. C—H—; N—.

O. Dimroth und R. Fick, Über den Farbstoff der Kermes. S. 315. C—H—.

O. Dimroth und G. Schultze, Abbau von Oxyanthrachinonen zu Derivaten des Naphthochinons. S. 339. C—H—; Br—.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Bd. 45 (1912): H. Leuchs und E. Gieseler, Über Spirane II. S. 2114. C—H—.

Bd. 46 (1913): G. Goldschmiedt und E. Zerner, Über die Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf Glucuron. S. 115. N—.

R. Weitzenböck und Chr. Seer, Zur Kenntnis des Perylens und seiner Derivate. S. 1994. C—H—.

Bd. 47 (1914): A. Windaus und C. Resau, Oxydationsversuche mit Cholesten. S. 1229. C—H—.

A. Windaus und L. Hermanns, Untersuchungen über Emetin I. S. 1470. C—H—; N—.

H. Wieland und R. Wishart, Die Synthese des natürlichen Inosits. S. 2082. C—H—.

H. Fischer, Über Mesobilirubin. S. 2330. C—H—; N—.

Bd. 48 (1915): A. Windaus und C. Resau, Cholesterin XX. Über die Oxydation des Cholesterylazetats mit Chromsäure. S. 851. C—H—; Br—.

A. Windaus und Cl. Uibrig, Cholesterin XXI. Über Koprosterin. S. 857. C—H—.

A. Windaus und L. Hermanns, Über Cymarin. S. 979 (sieh Fußnote S. 981). C—H—; —O.CH_3.

A. Windaus und L. Hermanns, Über die Verwandtschaft des Cymarins mit anderen Herzgiften des Pflanzenreiches. S. 991. C—H—; —O.CH_3.

Th. Westphalen, Cholesterin XXII. Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Cholesterin. S. 1064. C—H—.

Bd. 49 (1916): E. Abderhalden und A. Fodor, Synthese von hochmolekularen Polypeptiden aus Glykokoll und l-Leucin. S. 561. C—H—; Br—.

F. Ullmann und H. Bincer, Über die 1-Chloranthrachinon-2-karbonsäure. S. 732. C—H—; N—; S—; Cl— + Br—.

A. Windaus, Cholesterin XXIV. Überführung des Cholesterins in Koprosterin. S. 1724. C—H—.

Biochemische Zeitschrift.

Bd. 54 (1913): A. Baumann, Über den stickstoffhaltigen Bestandteil des Kephalins. S. 30. C—H—; N—; Au—.

Bd. 63 (1914): I. Hebting, Abbau der Chondroitinschwefelsäure über kristallinische Produkte. S. 353. C—H—; N—; Cl—.

Zeitschrift für Biologie.

Bd. 65 (1914): H. Fischer, Zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe VI. S. 163. C—H—; N—.

Casimir Funk, Die Vitamine (Verlag Bergmann, Wiesbaden 1914). C—H—; N—.

The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics Vol. V, Nr. 6, July 1914:

John Abel, L. G. Rowntree and B. B. Turner, On the removal of diffusible substances from the circulating blood of living animals by dialysis. S. 611. C—H—; N—.

A. v. Hoschek, Veränderungen des α-Methylindols im Lichte und einige Indolkondensationen. (Inauguraldissertation der Universität Zürich 1915.) C—H—N—, Molekulargewicht.

XVII. Schlußbemerkungen.

Bei der Abfassung des vorliegenden Büchleins war ich zwar bestrebt, eine Darstellung all der Umstände und notwendigen Leistungen zu geben, die für das Gelingen einwandfreier Mikroanalysen erforderlich sind, und habe mich durch eine stellenweise vielleicht tadelnswerte Weitläufigkeit bemüht, auch jene scheinbar selbstverständlichen Kleinigkeiten ausführlich zu besprechen, die sowohl dem Ungeschulten als auch dem persönlich experimentell Arbeitenden nicht der Erwähnung wert erscheinen dürften.

Der Versuch, ob meine Darstellung ausreicht, einen begabten und geschickten jungen Chemiker in die Lage zu versetzen, nach meinen Angaben ohne persönliche Unterweisung mit Erfolg zu arbeiten, liegt natürlich zur Zeit dieser Niederschrift nicht vor; ich zweifle aber nicht, daß auch dies bei gegebenen Voraussetzungen insbesondere angeborener „chemischer Aseptik“ sicher gelingen wird. Nichtsdestoweniger halte ich es im Interesse der organischen Mikroanalyse für notwendig, daß durch persönliche Unterweisung in möglichst vielen chemischen Laboratorien unmittelbar von uns Unterrichtete wirken. Diesem Gedanken will ich gerne dadurch Rechnung tragen, daß ich nach Maßgabe von Zeit und Platz in der nächsten Zukunft ebenso gerne wie in den verflossenen Jahren

Lernbegierigen in meinem Institute gastliche Aufnahme durch Abhaltung mikroanalytischer Ferialkurse ermöglichen werde.

Der Lehrplan, der bisher in solchen Fällen beobachtet wurde, ist nach der relativen Schwierigkeit der Materie etwa folgendermaßen angeordnet:

Nachdem sich der Anfänger mit der Wage und dem Wägen vertraut gemacht hat, geht er zuerst an die Ausführung des Mikro-Dumas. Erst dann, wenn er die nachstehenden Präparate: Azobenzol, Azetanilid, Trichlordinitrobenzol, Nitrosodimethylanilin und Nitrobenzol selbstständig und korrekt erledigt hat, wird er etwa am vierten Tage nach Beginn mit den Einzelheiten der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung vertraut gemacht. Als Übungsaufgaben hat er dabei in der Regel zu erledigen: Chinizarin, Cholesterin, Perylen, Anthrachinon, Azobenzol, Pyramidon, Nitrosodimethylanilin, Methylkarbazol, o-Jodzimtsäureamid, p-Chlornitrobenzol, p-Bromnitrobenzol, Trichlordinitrobenzol, Sulfonal, Brombenzolsulfosaures Baryum, m-Benzoldisulfosaures Kalium und als Flüssigkeiten Nitrobenzol und allenfalls Äthylalkohol.

Dazu sind im Mittel acht Tage ernster Arbeit erforderlich. Ist dieses Pensum erledigt, dann sind die größten Schwierigkeiten überwunden, und gewissermaßen zur Erholung schließt sich daran am besten die Einübung des Mikro-Kjeldahls oder der Methoxylbestimmung; bei letzterer lernt der Anfänger schon das Absaugen und Wägen von Halogensilberniederschlägen. Naturgemäß schließt sich daran die Erlernung der Ausführung von Halogen- und Schwefelbestimmungen. Darüber sind wieder mindestens acht Tage vergangen.

Zum Schlusse werden je nach Wunsch entweder Rückstandsbestimmungen oder Bestimmungen des Molekulargewichtes, des Kupfers auf elektrolytischem Wege, des Phosphors oder die Methylimidbestimmung eingeübt.

Vor Abschluß dieser Lernperiode empfehle ich immer noch, je eine Stickstoff- und eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung zum Zwecke der gründlichen Einprägung aller Einzelheiten auszuführen. Zur Erledigung des gesamten mikroanalytischen Planes werden demnach in der Regel mindestens drei, eher vier Wochen erforderlich sein.

Bei der Ausarbeitung meiner Methoden wurde ich im Laufe der Jahre von fünf Firmen unterstützt, deren ich auch an dieser

Stelle anerkennend gedenken muß. Gleichzeitig führe ich sie als Bezugsquellen für die einzelnen Bedarfsartikel der Mikroanalyse an:

1. W. Kuhlmann, Präzisionswagenfabrik, Hamburg, Steilshoperstraße 103, liefert die mikrochemische Wage samt Gewichtssatz, ferner Tarafläschchen und Taraschrote.

2. Franz X. Eigner, Universitätsmechaniker in Innsbruck, stellte mir alle Metallgegenstände her und liefert auf Wunsch: Hohlgranaten, Verbrennungsgestelle, Langbrenner, Kupferblöcke, Trockenblöcke, Regenerierungsblöcke, Mikro-(Dackel-)Brenner, Pastillenpressen, das Stativ für die Molekulargewichtsbestimmung, den Apparat für die Mikroelektrolyse usw.

3. Die Firma Wagner & Munz, München, Karlsstraße 42, hat sich um den Bau meines Präzisionsmikroazotometers sehr verdient gemacht. Sie stellt auch den Druckregler her. Durch ihre Vermittlung können sämtliche für die Mikroanalyse erforderlichen Bedarfsartikel, auch jene aus Metall bezogen werden.

4. Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 1, baut den Destillationsapparat für die Ausführung des Mikro-Kjeldahls mit feinem Schliff und tadellose Absorptionsapparate für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung mit sorgfältig ausgeführtem Schliff, ferner die Apparate für die Ausführung der Methoxyl- und Methylimidbestimmung.

5. Dr. Siebert und Kühn, Kassel, verfertigt die kleinen Beckmannschen Thermometer, baut die kleinen Siedegefäße und liefert auch die kleinen Platintetraeder.

In jüngster Zeit hat mir der Mechaniker meines Grazer Institutes Herr Anton Orthofer die verschiedensten Metallbedarfsartikel zur Mikroanalyse ausgeführt. Wegen des herrschenden Metallmangels werden von ihm die meisten Apparate, obwohl die Ausführung anfangs größere Schwierigkeiten bereitete, größtenteils aus Eisen oder Stahl tadellos angefertigt. Solche können auch von ihm bezogen werden, und werden erst nach sorgfältigster Prüfung abgegeben.

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig

3 1197 00467 6661